

Bibliographic Fields**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平10-130175

(43)【公開日】

平成10年(1998)5月19日

Public Availability

(43)【公開日】

平成10年(1998)5月19日

Technical

(54)【発明の名称】

エタン誘導体の製造方法

(51)【国際特許分類第6版】

C07B 35/02

B01J 31/24

C07C 45/62

47/02

49/04

51/36

57/34

67/303

69/14

209/68

211/03

211/27

231/12

233/46

// C07B 53/00

61/00 300

C07F 9/50

【FI】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 10- 130175

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 (1998) May 19*

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 (1998) May 19*

(54) [Title of Invention]

manufacturing method of ethane derivative

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C07B35/02

B01J31 /24

C07C45/62

47/02

49/04

51/36

57/34

67/303

69/14

209/68

211/03

211/27

231/12

233/46

//C07B53/00

61/00300

C07F9/50

[FI]

C07B 35/02
B01J 31/24 Z
C07C 45/62
47/02
49/04 E
51/36
57/34
67/303
69/14
209/68
211/03
211/27
231/12
233/46
C07B 53/00 B
61/00 300
C07F 9/50
【請求項の数】
5
【出願形態】
OL
【全頁数】
13

Filing

【審査請求】
未請求
(21)【出願番号】
特願平8-290086
(22)【出願日】
平成8年(1996)10月31日

Parties**Applicants**

(71)【出願人】
【識別番号】
000002093

C07B35/02
B01J31 /24Z
C07C45/62
47/02
49/04E
51/36
57/34
67/303
69/14
209/68
211/03
211/27
231/12
233/46
C07B53/00B
61/00300
C07F9/50
[Number of Claims]
5
[Form of Application]
OL
[Number of Pages in Document]
13

[Request for Examination]
Unrequested
(21) [Application Number]
Japan Patent Application Hei 8- 290086
(22) [Application Date]
1996 (1996) October 31 *

(71) [Applicant]
[Identification Number]
000002093

【氏名又は名称】

住友化学工業株式会社

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

玉尾 皓平

【住所又は居所】

京都市上京区河原町通丸太町上ル出水町(番地なし)

(72)【発明者】

【氏名】

斎藤 清機

【住所又は居所】

岡山市津島福居1丁目8番63-5

(72)【発明者】

【氏名】

山口 茂弘

【住所又は居所】

京都府宇治市五ヶ庄西浦16

(72)【発明者】

【氏名】

柳川 正生

【住所又は居所】

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

織田 佳明

【住所又は居所】

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

[Name]

Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307)

[Address]

Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Kitahama 4-5-33

(72) [Inventor]

[Name]

Tamao Akira *

[Address]

Kyoto City Kamigyo-ku Kawahara-doori Marutamachi *jp
11 Demizu-cho (no address)

(72) [Inventor]

[Name]

Saito **

[Address]

Okayama City Tsushima Fukui 1-Chome 8*63- 5

(72) [Inventor]

[Name]

Yamaguchi Shigehiro

[Address]

Kyoto Prefecture Uji City Gokasho Nishinoura 16

(72) [Inventor]

[Name]

Yanagawa Masao

[Address]

Osaka Prefecture Takatsuki City Tsukahara 2-10 1*Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) *

(72) [Inventor]

[Name]

Oda Yoshiaki

[Address]

Osaka Prefecture Takatsuki City Tsukahara 2-10 1*Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) *

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】

[Name]

久保山 隆 (外1名)

Kuboyama Takashi (1 other)

Abstract

(57)【要約】

(57) [Abstract]

【課題】

[Problems to be Solved by the Invention]

転化率、選択性に優れたエタン誘導体の製造方法を提供する。

manufacturing method of ethane derivative which is superior in conversion ratio , selectivity is offered.

【解決手段】

[Means to Solve the Problems]

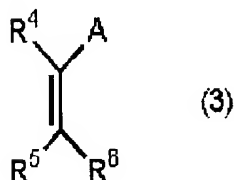
一般式(1)				
General Formula (1)				
[MYpZ]qXr (1)				
{MYpZ } qXr (1)				
〔式中、Mは遷移金属原子を示し	Zは	般式(2)
<seq>In Formula, as for M transition metal atom showing	As for Z	<seq>General system	2)

で示される光学活性 3 級ホスフィン化合物を示す。

So optical activity terniery phosphine compound which is shown is shown.

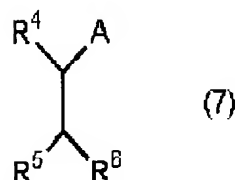
〕で示される遷移金属錯体の存在下に、一般式(3)

) With under existing of transition metal complex which is shown, general formula (3)



で示されるオレフィン化合物と水素とを反応させることを特徴とする一般式(7)

So olefin compound and hydrogen which are shown general formula which designates that it reacts as feature (7)



で示されるエタン誘導体の製造方法。

So manufacturing method . of ethane derivative which is shown

Claims

【特許請求の範囲】

[Claim (s)]

【請求項 1】

[Claim 1]

	一般式(1)	
	General Formula (1)	
[MY _p Z]	qX _r	(1)
{MY _p Z}	qX _r	(1)



3級アミンを示し、Yは鎖状もしくは環状のジエン化合物を示し、Zは一般式(2)

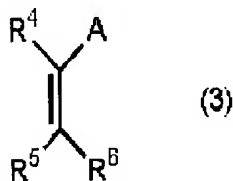
To show tertiary amine, Y to show diene compound of chain or the cyclic, as for Z General Formula (2)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に鎖状もしくは環状の低級アルキル基またはハロゲン原子もしくは低級アルキル基もしくは低級アルコキシ基で置換されていてもよいフェニル基を示し、 n は 0~3 の整数を示す。)で示される 3 級ホスフィン化合物を示し、 p は 0 または 1、 q は 1 または 2、 r は 1 または 2 をそれぞれ示す。

terniery phosphine compound which is shown with (In Formula, $R^{¹}$, $R^{²}$, $R^{³}$ in respective independence shows optionally substitutable phenyl group with lower alkyl group or phenyl group h alogen atom or alkoxy group lower alkyl group or lower alkoxy group of chain or cyclic, n shows integer 0 - 3.) is shown, as for p as for 0 or 1, q as for 1 or 2, r 1 or 2 is shown respectively.

]で示される遷移金属錯体の存在下に、一般式(3)

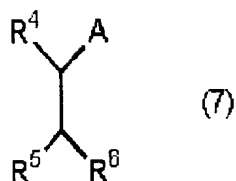
) With under existing of transition metal complex which is shown, general formula (3)



{ 式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ単独に水素原子、低級アルコキシ基もしくはヒドロキシ基もしくはカルボキシ基もしくはアルコキシカルボニル基もしくはアルキルカルボニル基もしくはアミド基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい鎖状もしくは環状の低級アルキル基、低級アルコキシ基もしくは低級アルキル基もしくはヒドロキシ基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基またはアルキル基またはカルボキシ基を示す。ただし、 R^5 と R^6 とが同一であることはない。A は一般式(4)-COX (4) [式中、X は水素原子、低級アルキル基、ヒドロ

olefin compound and hydrogen which are shown with {In Formula, $R^{⁴}$, $R^{⁵}$, $R^{⁶}$ in respective alone with hydrogen atom, lower alkoxy group or the hydroxyl group or carboxyl group or alkoxy carbonyl amino acid basis or alkyl carbonyl group or amide group or the halogen atom shows optionally substitutable aryl group or alkyl group or alkyl ester group lower alkyl group or hydroxyl group or halogen atom of optionally substitutable chain or cyclic. However, there are not times when $R^{⁵}$ and $R^{⁶}$ are the same. A general formula (4) -

キシ基、低級アルコキシ基または一般式(5)-NR⁷R⁸ (5)(式中、R⁷、R⁸はそれぞれ独立に水素原子または低級アルキル基を示し、R⁷とR⁸とが結合してN原子とともに環を形成していてもよい。)で示される置換基を示す。)で示される置換基または一般式(6)-NR⁹R¹⁰ (6)(式中、R⁹、R¹⁰はそれぞれ単独で水素原子、低級アルキル基、アリール基またはアシル基を示す。)で示される置換基を示す。)で示されるオレフィン化合物と水素とを反応させることを特徴とする一般式(7)



(式中、A、R⁴、R⁵、R⁶は前記と同じ意味を表す。)で示されるエタン誘導体の製造方法。

【請求項 2】

一般式(3)で示されるオレフィン化合物におけるR⁴がカルボキシ基もしくはアルコキシカルボニル基もしくはアミド基で置換された低級アルキル基であることを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

一般式(3)で示されるオレフィン化合物におけるR⁴がカルボキシ基もしくはアルコキシカルボニル基で置換された低級アルキル基であることを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】

一般式(2)で示されるホスフィン化合物がその光学活性体であることを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 5】

遷移金属錯体の使用量がオレフィン化合物に対して 0.000001~0.5 モル倍であることを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

COX substituent or general formula which is shown with (4) {In Formula, X hydrogen atom, lower alkyl group, hydroxyl group, lower alkoxy group or acyloxy group general formula (5) -NR⁷R⁸ shows substituent which is shown with (5) (In Formula, R⁷, R⁸ hydrogen atom or lower alkyl group jp11 kill basis is shown in respective independence, R⁷ and R⁸ connect and with N atom are possible to form ring.). } (6) -NR⁹R¹⁰ shows substituent which is shown with (6) (In Formula, R⁹, R¹⁰ show s hydrogen atom, lower alkyl group, aryl group or acyl group jp11 basis with respective alone.). } general formula which designates that it reacts as feature (7)

manufacturing method . of ethane derivative which is shown with (In Formula, A, R⁴, R⁵, R⁶ displays same meaning as description above.)

[Claim 2]

manufacturing method . which is stated in Claim 1 which designates that R⁴ in olefin compound which is shown with general formula (3) is carboxyl group or alkoxycarbonylation reaction basis or lower alkyl group which is substituted with amide group as feature

[Claim 3]

manufacturing method . which it states in Claim 1 which designates that it is a lower alkyl group where R⁴ in olefin compound being shown with general formula (3) is substituted with carboxyl group or alkoxycarbonyl amino acid basis as feature

[Claim 4]

manufacturing method . which is stated in Claim 1 which designates that phosphine compound which is shown with General Formula (2) is optical isomer as feature

[Claim 5]

amount used of transition metal complex manufacturing method . which is stated in Claim 1 which designates that they are 0.000001 - 0.5 molar multiple vis-a-vis olefin compound as feature

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エタン誘導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

発明者らはすでに、新規な 3 級ホスフィン化合物を開発し、この 3 級ホスフィン化合物の遷移金属錯体を触媒とした分子内不斉ヒドロシリル化において優れた転化率、選択性を発現することを見い出している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、かかる新規な 3 級ホスフィン化合物の遷移金属錯体を、オレフィン化合物の水素化反応における触媒として適用した例はなく、この遷移金属錯体が優れた選択性、転化率を発現するかについては全く知られていなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、新規な 3 級ホスフィン化合物の遷移金属錯体は、その存在下においてオレフィン化合物と水素とを反応させてエタン誘導体を製造する際に、転化率、選択性に優れ、かつ優れた触媒活性を発現することを見い出し、本発明に至った。

【0005】

	すなわち本発明は、一般式(1)	
	Namely as for this invention, General Formula (1)	
[MYpZ]	qXr	(1)
{MYpZ }	qXr	(1)

3 級アミンを示し、Y は鎖状もしくは環状のジエン化合物を示し、Z は一般式(2)

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention regards manufacturing method of ethane derivative .

[0002]

[Prior Art]

inventors already develops novel terniery phosphine compound , discovers fact that the conversion ratio , selectivity which is superior in intramolecular asymmetric hydrosilylation which designates transition metal complex of the this terniery phosphine compound as catalyst is revealed.

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention]

But, concerning whether there is not an example which it applies as catalyst in transition metal complex of this novel terniery phosphine compound , hydrogenation of olefin compound it reveals selectivity , conversion ratio where this transition metal complex is superior * it was not known completely.

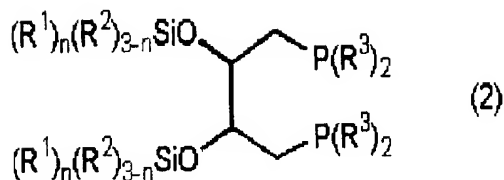
[0004]

[Means to Solve the Problems]

As for these inventors , as for transition metal complex of novel terniery phosphine compound , olefin compound and the hydrogen reacting in under existing, when producing ethane derivative , it was superior in conversion ratio , selectivity , discovering fact that catalytic activity which at same time is superior is revealed, it reached to this invention .

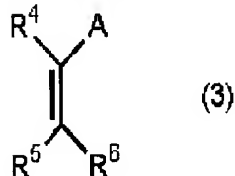
[0005]

To show tertiary amine , Y to show diene compound of chain or the cyclic , as for Z General Formula (2)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に鎖状もしくは環状の低級アルキル基またはハロゲン原子もしくは低級アルキル基もしくは低級アルコキシ基で置換されていてもよいフェニル基を示し、 n は 0~3 の整数を示す。)で示される 3 級ホスフィン化合物を示し、 p は 0 または 1、 q は 1 または 2、 r は 1 または 2 をそれぞれ示す。

]で示される遷移金属錯体の存在下に、一般式 (3)

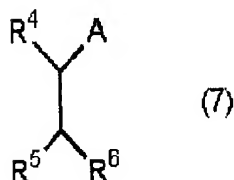


{式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ単独に水素原子、低級アルコキシ基もしくはヒドロキシ基もしくはカルボキシル基もしくはアルコキシカルボニル基もしくはアルキルカルボニル基もしくはアミド基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい鎖状もしくは環状の低級アルキル基、低級アルコキシ基もしくは低級アルキル基もしくはヒドロキシ基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基またはアラルキル基またはカルボキシル基を示す。ただし、 R^5 と R^6 とが同一であることはない。A は一般式(4)-COX (4) [式中、X は水素原子、低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基または一般式(5)- NR^7R^8 (5)(式中、 R^7 、 R^8 はそれぞれ独立に水素原子または低級アルキル基を示し、 R^7 と R^8 とが結合して N 原子とともに環を形成していてもよい。)で示される置換基を示す。]で示される置換基または一般式(6)- NR^9R^{10} (6)(式中、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ単独に水素原子、低級アルキル基、アリール基またはアシル基を示す。)で示される置換基を示す。}で示されるオレフィン化合物と水素とを反応させることを特徴とする一般式(7)

terniery phosphine compound which is shown with (In Formula, $R^{¹}$, $R^{²}$, $R^{³}$ in respective independence shows optionally substitutable phenyl group with lower alkyl group or phenyl group with halogen atom or alkoxy group lower alkyl group or lower alkoxy group of chain or cyclic, n shows integer 0 - 3.) is shown, as for p as for 0 or 1, q as for 1 or 2, r 1 or 2 is shown respectively.

) With under existing of transition metal complex which is shown, general formula (3)

olefin compound and hydrogen which are shown with {In Formula, $R^{⁴}$, $R^{⁵}$, $R^{⁶}$ in respective alone with hydrogen atom, lower alkoxy group or the hydroxyl group or carboxyl group or alkoxycarbonyl amino acid basis or alkyl carbonyl group or amide group or the halogen atom shows optionally substitutable aryl group or alkyl group with lower alkyl group, lower alkoxy group or alkyl ester group lower alkyl group or hydroxyl group or halogen atom of optionally substitutable chain or cyclic. However, there are not times when $R^{⁵}$ and $R^{⁶}$ are the same. A general formula (4) - COX substituent or general formula which is shown with (4) {In Formula, X hydrogen atom, lower alkyl group, hydroxyl group, lower alkoxy group or acyloxy group general formula (5) - $NR^{⁷}R^{⁸}$ shows substituent which is shown with (5) (In Formula, $R^{⁷}$, $R^{⁸}$ hydrogen atom or lower alkyl group which is shown in respective independence, $R^{⁷}$ and $R^{⁸}$ connect and with N atom are possible to form ring.). } (6) - $NR^{⁹}R^{¹⁰}$ shows substituent which is shown with (6) (In Formula, $R^{⁹}$, $R^{¹⁰}$ shows hydrogen atom, lower alkyl group, aryl group or alkyl group with respective alone.). } general formula which designates that it reacts as feature (7)



(式中、A、R⁴、R⁵、R⁶ は前記と同じ意味を表す。)で示されるエタン誘導体の製造方法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において用いられる一般式(1)で示される遷移金属錯体において M で示される遷移金属としては、例えばロジウム、ルテニウム、イリジウムまたはパラジウムなどが挙げられる。

【0007】

また、X として具体的には Cl⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、PCl₆⁻、SbF₆⁻または CH₃COO⁻などの 1 価のアニオンまたはトリエチルアミンなどのトリアルキルアミンなどの 3 級アミンが挙げられる。

かかるジエン化合物の遷移金属錯体において r で示される配位数は 1 または 2 である。

【0008】

Y で示される鎖状または環状のジエン化合物として具体的には 1,3-ブタジエン、1,5-ヘキサジエン、シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、ノルボルナジエンまたは 1,5-シクロオクタジエンなどが例示され、その配位数 p は 0 または 1 である。

遷移金属錯体において q で示される配位数は 1 または 2 である。

【0009】

本発明において用いられる遷移金属錯体における一般式(2)で示される光学活性 3 級ホスフィン化合物において、R¹、R²、R³で示される鎖状もしくは環状の低級アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基などが挙げられ

It is something which offers manufacturing method of ethane derivative which is shown with (In Formula, A, R⁴, R⁵, R⁶ displays same meaning as description above.).

【0006】

[Embodiment of the Invention]

Below, this invention is explained in detail.

Regarding to this invention, you can list for example rhodium, ruthenium, iridium or palladium etc as the transition metal which is shown with M in transition metal complex which is shown with General Formula (1) which is used.

【0007】

In addition, concretely you can list Cl⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, PCl₆⁻, SbF₆⁻ or anion or triethylamine or other trialkyl amine or other tertiary amine of the CH₃COO⁻ or other monovalent as X.

coordination number which is shown with r in transition metal complex of this diene compound is 1 or 2 .

【0008】

Concretely 1 and 3 -butadiene, 1, 5-hexadiene, cyclopentadiene, 1, 3- cyclohexadiene, norbornadiene or 1 and 5 -cyclooctadiene etc are illustrated as the diene compound of linear or cyclic which is shown with Y, coordination number p is 0 or 1 .

coordination number which is shown with q in transition metal complex is 1 or 2 .

【0009】

Regarding to this invention, you can list for example methyl group, ethyl group, n- propyl group, isopropyl group, n- butyl group, isobutyl group, s-butyl group, t-butyl group, cyclohexyl group etc as lower alkyl group of the chain or cyclic which are shown with R¹, R², R³ in optical activity tertiary phosphine compound which is shown with Gener

る。

【0010】

フェニル基はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、上記と同様の低級アルキル基、メキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基などの低級アルコキシ基で置換されていてもよい。

かかる置換基で置換されたフェニル基としては、例えば 2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2,4-ジフルオロフェニル基、2,4,6-トリフルオロフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、2,4,6-トリクロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基、2,4,6-トリメトキシフェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基等がそれぞれ挙げられる。

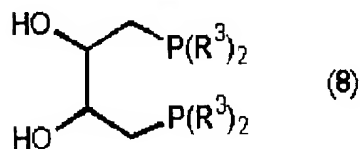
n は 0~3 の整数である。

【0011】

一般式(2)で示される 3 級ホスフィン化合物には 2 種類の光学活性体、すなわち(+)体と(-)体とが存在するが、本発明の方法に用いる遷移金属錯体においてかかる 3 級ホスフィン化合物はいずれの光学活性体であってもよいし、それらを任意の割合で含む物、例えばラセミ体であってもよい。

【0012】

かかる光学活性 3 級ホスフィン化合物はいずれも、例えば一般式(8)



(式中、 R^3 は前記と同じ意味を示す。)で示されるホスフィン化合物を塩基の存在下にシリル化剤と反応させる方法により容易に製造することができる。

【0013】

シリル化剤としては、例えば塩化トリメチルシリル、塩化 tert-ブチルジメチルシリル、塩化トリイ

al Formula (2) in transition metal complex which is used.

【0010】

As for phenyl group with lower alkyl group, methoxy group, ethoxy group, n-propoxy group, isopropoxy group, n-butoxy group, isobutoxy group, s-butoxy group, t-butoxy group or other lower alkoxy group which is similar to fluorine atom, chlorine atom, bromine atom, iodine atom or other halogen atom, description above optionally substitutable.

You can list for example 2-fluorophenyl group, 3-fluorophenyl group, 4-fluorophenyl group, 2,4-difluorophenyl group, 2,4,6-trifluorophenyl group, 2-chlorophenyl group, 3-chlorophenyl group, 4-chlorophenyl group, 2,4-dichlorophenyl group, 2,4,6-trichlorophenyl group, 2-methoxyphenyl group, 3-methoxyphenyl group, 4-methoxyphenyl group, 2,4-dimethoxyphenyl group, 2,4,6-trimethoxyphenyl group, 2-tolyl group, 3-tolyl group, 4-tolyl group, 2,4-dimethylphenyl group, 2,4,6-trimethylphenyl group etc respectively as phenyl group which is substituted with this substituent.

n is integer 0 - 3.

【0011】

optical isomer, namely (+) body and (-) body of 2 kinds exist in the ternary phosphine compound which is shown with General Formula (2), but ternary phosphine compound which catches in transition metal complex which is used for method of this invention is good any optical isomer and, it is good even with thing and for example racemate which include those at ratio of option.

【0012】

As for this optical activity ternary phosphine compound which, for example General Formula (8)

phosphine compound which is shown with (In Formula, R^3 shows same meaning as description above.) can be produced easily with the method which reacts with silylation under existing of base.

【0013】

As silylation, you can list for example chloride trimethylsilyl, chloride t-butyl dimethyl silyl, chloride triisop

ソプロピルシリル、塩化トリフェニルシリル、臭化トリメチルシリル、臭化 tert-ブチルジメチルシリル、臭化トリイソプロピルシリル、臭化トリフェニルシリル、ヨウ化トリメチルシリル、ヨウ化 tert-ブチルジメチルシリル、ヨウ化トリイソプロピルシリル、ヨウ化トリフェニルシリル、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルシリル、トリフルオロメタンスルホン酸 tert-ブチルジメチルシリル、トリフルオロメタンスルホン酸トリイソプロピルシリル、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルなどが挙げられ、その使用量はホスフィン化合物に対して通常 2~10 モル倍、好ましくは 3~5 モル倍必要である。

【0014】

塩基としては、有機塩基、無機塩基どちらも用いることができる。

有機塩基としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピコリン、1-メチルイミダゾール、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン等が挙げられる。

無機塩基として具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。

その使用量はホスフィン化合物に対して通常 2~10 モル倍、好ましくは 3~5 モル倍である。

【0015】

反応に際して通常は溶媒が用いられ、かかる溶媒としては例えば、ヘキサンなどの炭化水素類、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフランなどのエーテル類などが用いられ、その使用量はホスフィン化合物に対して通常 2~20 重量倍である。

【0016】

反応は、例えば溶媒中でホスフィン化合物、塩基およびシリル化剤を混合することにより行われ、反応温度は通常 0 deg C~100 deg C、好ましくは 20 deg C~50 deg C の範囲である。

反応終了後、濃縮、抽出、シリカゲルカラム精製等の通常の後処理操作により目的の 3 級ホスフィン化合物を得ることができる。

【0017】

かくして得られる 3 級ホスフィン化合物としては、例えば 2,3-ビス(トリメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、2,3-ビス(tert-ブチルジメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)

opyl silyl, chlorinated triphenyl silyl, bromide trimethyl silyl, bromide t-butyl dimethyl silyl, bromide tri isopropyl silyl, bromide triphenyl silyl, iodide trimethylsilyl, iodide t-butyl dimethyl silyl, iodide tri isopropyl silyl, iodide triphenyl silyl, silver trifluoromethane sulfonate jp11 Hong acid trimethylsilyl, silver trifluoromethane sulfonate jp11 Hong acid t-butyl dimethyl silyl, silver trifluoromethane sulfonate jp11 Hong acid tri isopropyl silyl, silver trifluoromethane sulfonate jp11 Hong acid triphenyl etc, amount used usually 2 - 10 is molar multiple, preferably 3~5molar multiple necessary vis-a-vis phosphine compound.

【0014】

As base, you can use organic base, inorganic base both.

As organic base, you can list for example triethylamine, tributyl amine, diisopropyl ethylamine, picoline, 1-methyl imidazole, N, N-dimethyl aniline, pyridine etc.

Concretely, you can list sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium hydrogen carbonate, potassium hydrogen carbonate, sodium carbonate, potassium carbonate etc as inorganic base.

amount used is usually 2 - 10 molar multiple, preferably 3~5molar multiple vis-a-vis phosphine compound.

【0015】

It can use solvent usually at time of reaction, it can use the for example hexane or other hydrocarbons, dichloromethane or other halogenated hydrocarbons, tetrahydrofuran or other ethers etc as this solvent, amount used is usually 2 - 20 weight multiple vis-a-vis phosphine compound.

【0016】

Reaction is done by mixing phosphine compound, base and silylation in for example solvent, the reaction temperature is range of usually 0 deg C~100deg C, preferably 20deg C~50deg C.

objective it is after reaction termination, with concentration and, extraction and silica gel column purification or other conventional post-treatment can acquire ternary phosphine compound.

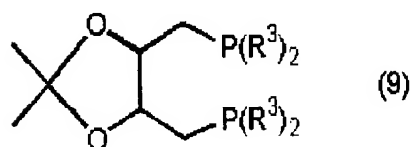
【0017】

As ternary phosphine compound which is acquired in this way, for example 2, 3-bis (trimethyl siloxy) - 1 and 4-bis (diphenylphosphino) butane, 2, 3-bis (t-butyl dimethyl siloxy) - 1 and 4-bis (diphenylphosphino) but

ブタン、2,3-ビス(トリイソプロピルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、2,3-ビス(トリフェニルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、2,3-ビス(トリメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)ブタン、2,3-ビス(tert-ブチルジメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)ブタン、2,3-ビス(トリイソプロピルシロキシ)-1,4-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)ブタン、2,3-ビス(トリフェニルシロキシ)-1,4-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)ブタン、2,3-ビス(トリメチルシロキシ)-1,4-ビス{ジ(4-メチルフェニル)ホスフィノ}ブタン、2,3-ビス(tert-ブチルジメチルシロキシ)-1,4-ビス{ジ(4-メチルフェニル)ホスフィノ}ブタン、2,3-ビス(トリイソプロピルシロキシ)-1,4-ビス{ジ(4-メチルフェニル)ホスフィノ}ブタン、2,3-ビス(トリフェニルシロキシ)-1,4-ビス{ジ(4-メチルフェニル)ホスフィノ}ブタン、2,3-ビス(トリメチルシロキシ)-1,4-ビス{ジ(4-フルオロフェニル)ホスフィノ}ブタン、2,3-ビス(tert-ブチルジメチルシロキシ)-1,4-ビス{ジ(4-フルオロフェニル)ホスフィノ}ブタン、2,3-ビス(トリイソプロピルシロキシ)-1,4-ビス{ジ(4-フルオロフェニル)ホスフィノ}ブタン、2,3-ビス(トリフェニルシロキシ)-1,4-ビス{ジ(4-フルオロフェニル)ホスフィノ}ブタンなどが挙げられる。

【0018】

上記において原料化合物として用いられるホスフィン化合物は、例えば J.Chem.Soc.,Chem.Comm.,481(1971)に記載の DIOP の製造方法に準じて酒石酸から容易に合成し得る一般式(9)



(式中、R³ は前記と同じ意味を示す。)で示される DIOP 類縁体を p-トルエンスルホン酸存在下、95%エタノール中で加熱還流させる方法により、容易に製造することができる。

【0019】

本発明の遷移金属錯体は上記のようなものであるが、かかる遷移金属錯体は、例えば[RhCl(1,5-ヘキサジエン)]₂[RhCl(1,5-シクロオクタジエン)]₂[RhCl(ノルボルナジエン)]₂、[RuCl₂(1,5-シクロオクタジエン)]_n、[IrCl(シクロオクテン)]₂、PdCl

ane, 2, 3- bis (tri isopropyl siloxy) - 1 and 4-bis (diphenylphosphino) butane, 2, 3- bis (triphenyl siloxy) - 1 and 4 -bis (diphenylphosphino) butane, 2, 3- bis (trimethyl siloxy) - 1 and 4-bis (dicyclohexyl phosphino) butane, 2, 3- bis (t- butyl dimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis (dicyclohexyl phosphino) butane, 2, 3- bis (tri isopropyl siloxy) - 1 and 4-bis (dicyclohexyl phosphino) butane, 2, 3- bis (triphenyl siloxy) - 1 and 4 -bis (dicyclohexyl phosphino) butane, 2, 3- bis (trimethyl siloxy) - 1, 4 -bis {di (4 -methylphenyl) phosphino} butane, 2, 3- bis (t- butyl dimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis {di (4 -methylphenyl) phosphino} butane, 2, 3- bis (tri isopropyl siloxy) - 1 and 4-bis {di (4 -methylphenyl) phosphino} butane, 2, 3- bis (triphenyl siloxy) - 1 and 4 -bis {di (4 -methylphenyl) phosphino} butane, 2, 3- bis (trimethyl siloxy) - 1 and 4-bis {di (4 -fluorophenyl) phosphino} butane, 2, 3- bis (t- butyl dimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis {di (4 -fluorophenyl) phosphino} butane, 2, 3- bis (tri isopropyl siloxy) - 1 and 4-bis {di (4 -fluorophenyl) phosphino} butane, 2, 3- bis (triphenyl siloxy) - 1 and 4 -bis you can list {di (4 -fluorophenyl) phosphino} butane etc.

【0018】

Description above putting, as for phosphine compound which is used as the starting material compound, for example Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions (ISSN 0300-9246, CODEN JCDBTBI). general formula which it can synthesize easily from tartaric acid, according to manufacturing method of DIOP which is stated in the Chemical Communications m., 481 (1971) (9)

It can produce easily DIOPanalog which is shown with (In Formula, R³ shows same meaning as description above.) with the method which heating and refluxing is done under ethyl p-toluenesulfonate acid existing and in 95% ethanol.

【0019】

transition metal complex of this invention as description above is thing, but this transition metal complex can produce for example [RhCl (1 and 5 -hexadiene)]₂ [RhCl (1 and 5 -cyclooctadiene)]₂ [RhCl (norbornadiene)]₂, [RuCl₂(1,5-シクロオクタジエン)]_n, [IrCl(シクロオクテン)]₂, PdCl

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (ベンゾニトリル) などの遷移金属化合物および 3 級ホスフィン化合物を反応させる方法によって容易に製造することができる。

【0020】

本発明に係る遷移金属錯体のうち、例えば M がロジウムに相当するロジウム錯体を製造する方法の例としては、特開昭 59-20294 号公報に記載の方法に従い、 μ -ジクロロビス(1,5-ヘキサジェン)₂ロジウムおよび 3 級ホスフィン化合物を反応させて製造することができる。

製造したロジウム錯体は、濃縮等の操作により単離した後、本発明の方法に用いることができる。

また、予め反応系内で製造したのち取り出すことなく、用いることもできる。

【0021】

さらに、他の遷移金属錯体は、例えば以下の公知文献に準じて製造することができる。

J. Am. Chem. Soc., 2397, 93, 2397 (1971)

Journal of the American Chemical Society (0002 - 7863, JACSAT) Soc., 2397, 93, 2397 (1971)

J. Chem. Soc. Chem. Commun., 922 (1985)

Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions (ISSN 0300-9246, CODEN JCOTBI). Chemical Communications n., 922 (1985)

特開昭 61-63690 号公報

Japan Unexamined Patent Publication Showa 61- 63690 disclosure

機金属錯体、1991 年、丸善

ub> (1 and 5 -cyclooctadiene)] _n, [IrCl (cyclooctene) ₂] ₂, PdCl ₂ (benzonitrile) ₂ or other transition metal compound and ternary phosphine compound easily with method which reacts.

[0020]

The;mu -dichloro bis reacting, it can produce (1 and 5 -hexadiene) ₂ rhodium and ternary phosphine compound in accordance with method which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-20294 disclosure among transition metal complex which relate to this invention , as example of method which produces the rhodium complex where for example M is suitable to rhodium .

After isolating with concentration or other operation, you can use the rhodium complex which it produces, for method of this invention .

In addition, after producing beforehand inside reaction system , it is possible also to use without removing.

[0021]

Furthermore, it can produce other transition metal complex , according to public knowledge literature below for example .

【0022】

かかる遷移金属錯体としては、例えば RhCl(1,5-ヘキサジェン)[2,3-ビス(トリメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]、RhCl(ノルボルナジエン)[2,3-ビス(トリメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]、RhCl(1,5-シクロオクタジエン)[2,3-ビス(トリメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]、[Rh(1,5-シクロオクタジエン)[2,3-ビス(トリメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]ClO₄、[Rh

Machine metal complex , 1991 , Maruzen

[0022]

As this transition metal complex , for example RhCl (1 and 5 -hexadiene) { 2 and 3 -bis (trimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis (diphenylphosphino) butane } , RhCl (norbornadiene) { 2 and 3 -bis (trimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis (diphenylphosphino) butane } , RhCl (1 and 5 -cyclooctadiene) { 2 and 3 -bis (trimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis (diphenylphosphino) butane } , [Rh (1 and 5 -cyclooctadiene) { 2 and 3 -bis (trimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis (diphenylphosphino) butane } ClO₄ , [Rh

(1,5-シクロオクタジエン)[2,3-ビス(トリメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]]SbF₆、[Rh(1,5-シクロオクタジエン)[2,3-ビス(トリメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]]BF₄、[RuCl₂[2,3-ビス(トリメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]]₂(N(C₂H₅)₃)、Ru(O₂CCH₃)₂[2,3-ビス(トリメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]、IrCl[2,3-ビス(トリメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]、[Ir(1,5-シクロオクタジエン)[2,3-ビス(トリメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]]PF₆、PdCl₂[2,3-ビス(トリメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]]

[0023]

および上記各化合物における[2,3-ビス(トリメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]が、[2,3-ビス(tert-ブチルジメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]、[2,3-ビス(トリイソプロピルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]、[2,3-ビス(トリフェニルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]、[2,3-ビス(トリメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)ブタン]、[2,3-ビス(tert-ブチルジメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)ブタン]、[2,3-ビス(トリイソプロピルシロキシ)-1,4-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)ブタン]、[2,3-ビス(トリフェニルシロキシ)-1,4-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)ブタン]、[2,3-ビス(トリメチルシロキシ)-1,4-ビス{ジ(4-メチルフェニル)ホスフィノ}ブタン]、[2,3-ビス(tert-ブチルジメチルシロキシ)-1,4-ビス{ジ(4-メチルフェニル)ホスフィノ}ブタン]、[2,3-ビス(トリイソプロピルシロキシ)-1,4-ビス{ジ(4-メチルフェニル)ホスフィノ}ブタン]、[2,3-ビス(トリフェニルシロキシ)-1,4-ビス{ジ(4-メチルフェニル)ホスフィノ}ブタン]、[2,3-ビス(トリメチルシロキシ)-1,4-ビス{ジ(4-フルオロフェニル)ホスフィノ}ブタン]、[2,3-ビス(tert-ブチルジメチルシロキシ)-1,4-ビス{ジ(4-フルオロフェニル)ホスフィノ}ブタン]、[2,3-ビス(トリイソプロピルシロキシ)-1,4-ビス{ジ(4-フルオロフェニル)ホスフィノ}ブタン]、[2,3-ビス(トリフェニルシロキシ)-1,4-ビス{ジ(4-フルオロフェニル)ホスフィノ}ブタン]に相当する化合物などが挙げられる。

[0024]

本発明の方法は、このような遷移金属錯体の存在下に一般式(3)で示されるオレフィン化合物と水素とを反応させるものであるが、ここで原料化合物であるオレフィン化合物において、R⁴、R⁵、

(1 and 5 -cyclooctadiene) {2 and 3 -bis (trimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis (diphenylphosphino) butane }] SbF₆, [Rh (1 and 5 -cyclooctadiene) {2 and 3 -bis (trimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis (diphenylphosphino) butane }] BF₄, [RuCl₂ {2 and 3 -bis (trimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis (diphenylphosphino) butane }] ₂ (N (C₂H₅)₃), Ru (O₂CCH₃)₂ {2 and 3 -bis (trimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis (diphenylphosphino) butane }, IrCl {2 and 3 -bis (trimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis (diphenylphosphino) butane }, [Ir (1 and 5 -cyclooctadiene) {2 and 3 -bis (trimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis (diphenylphosphino) butane }] PF₆, PdCl₂ {2 and 3 -bis (trimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis (diphenylphosphino) butane }]

[0023]

And {2 and 3 -bis (t- butyl dimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis (diphenylphosphino) butane }, {2 and 3 -bis (tri isopropyl siloxy) - 1 and 4 -bis (diphenylphosphino) butane }, {2 and 3 -bis (triphenyl siloxy) - 1 and 4 -bis (diphenylphosphino) butane }, {2 and 3 -bis (trimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis (dicyclohexyl phosphino) butane }, {2 and 3 -bis (t- butyl dimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis (dicyclohexyl phosphino) butane }, {2 and 3 -bis (tri isopropyl siloxy) - 1 and 4 -bis (dicyclohexyl phosphino) butane }, {2 and 3 -bis (triphenyl siloxy) - 1 and 4 -bis (dicyclohexyl phosphino) butane }, {2 and 3 -bis (trimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis {di (4 -methylphenyl) phosphino } butane }, {2 and 3 -bis (t- butyl dimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis {di (4 -methylphenyl) phosphino } butane }, {2 and 3 -bis (tri isopropyl siloxy) - 1 and 4 -bis {di (4 -methylphenyl) phosphino } butane }, {2 and 3 -bis (triphenyl siloxy) - 1 and 4 -bis {di (4 -methylphenyl) phosphino } butane }, {2 and 3 -bis (trimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis {di (4 -fluorophenyl) phosphino } butane }, {2 and 3 -bis (t- butyl dimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis {di (4 -fluorophenyl) phosphino } butane }, {2 and 3 -bis (tri isopropyl siloxy) - 1 and 4 -bis {di (4 -fluorophenyl) phosphino } butane }, compound etc which is suitable to {2 and 3 -bis (triphenyl siloxy) - 1 and 4 -bis {di (4 -fluorophenyl) phosphino } butane } you can list {2 and 3 -bis (trimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis (diphenylphosphino) butane } in the above-mentioned each compound .

[0024]

method of this invention olefin compound and hydrogen which under existing of transition metal complex a this way are shown with general formula (3) is something which reacts, but as substituent which is shown with R^{sup}

R⁶ で示される置換基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、メトキシメチル基、2-メトキシエチル基、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、2-(メトキシカルボニル)エチル基、2-(エトキシカルボニル)エチル基、

【0025】

2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2,4-ジフルオロフェニル基、2,4,6-トリフルオロフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、2,4,6-トリクロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基、3,4-ジメトキシフェニル基、2,3-メチレンジオキシフェニル基、3,4-メチレンジオキシフェニル基、2,4,6-トリメトキシフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基、3-ヒドロキシフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、2,4-ジヒドロキシフェニル基、3,4-ジヒドロキシフェニル基、2,4,6-トリヒドロキシフェニル基、4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ジフェニルメチル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基、

【0026】

カルボキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボキシ基、イソプロポキシカルボキシ基、n-ブトキシカルボキシ基、tert-ブトキシカルボキシ基、フェノキシカルボニル基などが挙げられる。

【0027】

置換基 A で示される一般式(4)で示される置換基において、X で示される低級アルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基などの低級アルキル基が例示される。

低級アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基などが例示される。

【0028】

一般式(5)で示される置換基において、R⁷、R⁸ と

>4</sup>, R⁵, R⁶ in olefin compound which is a starting material compound here, methyl group, ethyl group, n-propyl group, isopropyl group, n-butyl group, isobutyl group, s-butyl group, t-butyl group, cyclohexyl group, trifluoromethyl group, trichloromethyl group, methoxymethyl group, 2-methoxyethyl group, hydroxymethyl group, 2-hydroxyethyl group, methoxycarbonyl methyl group, ethoxy carbonyl methyl group, 2-(methoxycarbonyl) ethyl group, 2-(ethoxy carbonyl) ethyl group,

【0025】

2-fluorophenyl group, 3-fluorophenyl group, 4-fluorophenyl group, 2,4-difluorophenyl group, 2,4,6-trifluorophenyl group, 2-chlorophenyl group, 3-chlorophenyl group, 4-chlorophenyl group, 2,4-dichlorophenyl group, 2,4,6-trichlorophenyl group, 2-methoxyphenyl group, 3-methoxyphenyl group, 4-methoxyphenyl group, 2,4-dimethoxyphenyl group, 3,4-dimethoxyphenyl group, 2,3-methylene dioxy phenyl group, 3,4-methylene dioxy phenyl group, 2,4,6-trimethoxyphenyl group, 2-hydroxyphenyl group, 3-hydroxyphenyl group, 4-hydroxyphenyl group, 2,4-dihydroxyphenyl group, 3,4-dihydroxyphenyl group, 2,4,6-trihydroxyphenyl group, ethyl 4-hydroxy-3-methoxybenzoate methoxyphenyl group, 2-tolyl group, 3-tolyl group, 4-tolyl group, 2,4-dimethylphenyl group, 2,4,6-trimethylphenyl group, benzyl group, phenethyl group, diphenylmethyl group, naphthyl methyl group, 2-naphthylethyl group,

【0026】

You can list carboxyl group, methoxycarbonyl group, ethoxy carbonyl group, n-propoxy carboxyl group, isopropoxy carboxyl group, n-butoxy carboxyl group, t-butoxy carboxyl group, phenoxy carbonyl group etc.

【0027】

lower alkyl group of methyl group, ethyl group, n-propyl group, isopropyl group, n-butyl group, isobutyl group, s-butyl group, t-butyl group, cyclohexyl group or other is illustrated as lower alkyl group which is shown with X in substituent which is shown with general formula (4) which is shown with substituent A.

methoxy group, ethoxy group, n-propoxy group, isopropoxy group, n-butoxy group, isobutoxy group, s-butoxy group, t-butoxy group etc is illustrated as lower alkoxy group.

【0028】

methyl group, ethyl group, n-propyl group, isopropyl

して示される低級アルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基などの鎖状もしくは環状の低級アルキル基などが例示され、かかる置換基としては、例えばアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、ジメチルアミノ基、メチル tert-ブチルアミノ基、シクロヘキシルメチルアミノ基などが挙げられる。

R⁷、R⁸とが結合してN原子とともに環を形成している場合の一般式(5)で示される置換基としては1-ピロリジニル基、1-ピロリニル基、1-イミダゾリニル基、1-ピラゾリニル基、1-ピペロジニル基、1-モルホリニル基、1-インドリニル基、イソインドリニル基、cis-ヘキサヒドロ-1-インドリニル基、trans-ヘキサヒドロ-1-インドリニル基、cis-ヘキサヒドロ-2-イソインドリニル基、trans-ヘキサヒドロ-2-イソインドリニル基、cis-3a,4,7,7a-テトラヒドロ-2-イソインドリニル基、trans-3a,4,7,7a-テトラヒドロ-2-イソインドリニル基などが例示される。

[0029]

一般式(6)で示される置換基において置換基 R⁹、R¹⁰ における低級アルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基などの鎖状もしくは環状の低級アルキル基が、アシル基としてはホルミル基、アセチル基、アセトアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ベンゾイル基、フタロイル基などがそれぞれ例示される。

[0030]

かかるオレフィン化合物としては、

例えばメタクリル酸、

trans-ブテン酸、

cis-ブテン酸、

trans-2-メチルブテン酸、

cis-2-メチルブテン酸、

trans-4-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブテン酸、

cis-4-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブテン酸、

trans-5-ヒドロキシ-3-メチル-2-ペンテン酸、

cis-5-ヒドロキシ-3-メチル-2-ペンテン酸、

trans-2-エチリデン-3-ヒドロキシプロピオン酸、

group, n- butyl group, isobutyl group, s-butyl group, t- butyl group, cyclohexyl group or other chain or lower alkyl group etc of cyclic are illustrated as lower alkyl group which is shown in substituent which is shown with general formula (5), as the R⁷, R⁸, can list for example amino group, methylamino group, ethylamino group, t- butyl amino group, dimethylamino group, methyl t- butyl amino group, cyclohexyl methylamino group etc as this substituent.

R⁷, R⁸ connecting, 1-pyrrolidinyl group, 1- pyrrolinyl group, 1- imidazoliny group, 1- pyrazoliny group, 1- [piperidinyl] basis, 1 -morpholinyl group, 1- indoliny group, isoindoliny group, cis-hexahydro -1- indoliny group, trans -hexahydro -1- indoliny group, cis-hexahydro -2- isoindoliny group, trans -hexahydro -2- isoindoliny group, cis-3a, 4, 7, 7a-tetrahydro -2- isoindoliny group, trans -3a, 4, 7, 7a-tetrahydro -2- isoindoliny group etc is illustrated with N atom as substituent which is shown with general formula (5) when ring is formed.

[0029]

As lower alkyl group in substituent R⁹, R¹⁰ in substituent which is shown with general formula (6) lower alkyl group of methyl group, ethyl group, n- propyl group, isopropyl group, n- butyl group, isobutyl group, s-butyl group, t- butyl group, cyclohexyl group or other chain or cyclic, formyl group, acetyl group, acetoacetyl group, propanoyl group, butyryl group, isobutyryl group, benzoyl group, phthaloyl group etc is respectively illustrated as acyl group.

[0030]

As this olefin compound,

for example methacrylic acid,

trans -butenoic acid,

cis-butenic acid,

trans -2- methyl butenoic acid,

cis-2- methyl butenoic acid,

trans -ethyl 4-hydroxy-3-methoxybenzoate methyl -2- butenoic acid,

cis-ethyl 4-hydroxy-3-methoxybenzoate methyl -2- butenoic acid,

trans -5-hydroxy -3- methyl -2- pentenoic acid,

cis-5-hydroxy -3- methyl -2- pentenoic acid,

trans -2- ethylidene -3- hydroxy propanoic acid,

cis-2-エチリデン-3-ヒドロキシプロピオン酸、
 trans-2-ヘキセン酸、
 桂皮酸、
 o-フルオロ桂皮酸、
 o-クロロ桂皮酸、
 o-ブromo桂皮酸、
 o-メトキシ桂皮酸、
 o-ヒドロキシ桂皮酸、
 m-フルオロ桂皮酸、
 m-クロロ桂皮酸、
 m-ブromo桂皮酸、
 m-メトキシ桂皮酸、
 m-ヒドロキシ桂皮酸、
 p-フルオロ桂皮酸、
 p-クロロ桂皮酸、
 p-ブromo桂皮酸、
 p-メトキシ桂皮酸、
 p-ヒドロキシ桂皮酸、
 2,3-ジメトキシ桂皮酸、
 3,4-ジメトキシ桂皮酸、
 3,4,5-トリメトキシ桂皮酸、

2-メチレンフェニル酢酸、2-メチレン-o-フルオロフェニル酢酸、2-メチレン-o-クロロフェニル酢酸、2-メチレン-o-ブromoフェニル酢酸、2-メチレン-o-メトキシフェニル酢酸、2-メチレン-o-ヒドロキシフェニル酢酸、2-メチレン-m-フルオロフェニル酢酸、2-メチレン-m-クロロフェニル酢酸、2-メチレン-m-ブromoフェニル酢酸、2-メチレン-m-メトキシフェニル酢酸、2-メチレン-m-ヒドロキシフェニル酢酸、2-メチレン-p-フルオロフェニル酢酸、2-メチレン-p-クロロフェニル酢酸、2-メチレン-p-ブromoフェニル酢酸、2-メチレン-p-メトキシフェニル酢酸、2-メチレン-p-ヒドロキシフェニル酢酸、2-メチレン-2,3-ジメトキシフェニル酢酸、2-メチレン-3,4-ジメトキシフェニル酢酸、2-メチレン-3,4,5-トリメトキシフェニル酢酸、イタコン酸、2-メチルイタコン酸、2-エチルイタコン酸、2-エチリデンこはく酸、2-ベンジリデンこはく酸、2-(o-フルオロベンジリデン)こはく酸、2-(o-クロロベンジリデン)こはく酸、2-(o-ブromoベンジリデン)こはく酸、2-(o-メトキシベンジリデン)こはく酸、2-(o-ヒドロキシベンジリデン)こはく酸、2-(m-フルオロベン

cis-2- ethylidene -3- hydroxy propanoic acid ,
 trans -2- hexenoic acid ,
 cinnamic acid ,
 o-fluoro cinnamic acid ,
 o-chloro cinnamic acid ,
 o-bromo cinnamic acid ,
 o-methoxycinnamic acid ,
 o-hydroxy cinnamic acid ,
 m-fluoro cinnamic acid ,
 m-chloro cinnamic acid ,
 m-bromo cinnamic acid ,
 m-methoxycinnamic acid ,
 m-hydroxy cinnamic acid ,
 p- fluoro cinnamic acid ,
 p- chloro cinnamic acid ,
 p- bromo cinnamic acid ,
 p- methoxycinnamic acid ,
 p- hydroxy cinnamic acid ,
 2 and 3 -dimethoxy cinnamic acid ,
 3 and 4 -dimethoxy cinnamic acid ,
 3, 4 and 5 -trimethoxy cinnamic acid ,

2 -methylene phenylacetic acid , 2- methylene -o-fluorophenyl acetic acid , 2- methylene -o-chlorophenyl acetic acid , 2- methylene -o-bromophenyl acetic acid , 2- methylene -o-methoxyphenyl acetic acid , 2- methylene -o-hydroxyphenyl acetic acid , 2- methylene -m-fluorophenyl acetic acid , 2- methylene -m-chlorophenyl acetic acid , 2- methylene -m-bromophenyl acetic acid , 2- methylene -m-methoxyphenyl acetic acid , 2- methylene -m-hydroxyphenyl acetic acid , 2- methylene -p- fluorophenyl acetic acid , 2- methylene -p- chlorophenyl acetic acid , 2- methylene -p- bromophenyl acetic acid , 2- methylene -p- methoxyphenyl acetic acid , 2- methylene -p- hydroxyphenyl acetic acid , 2- methylene -2, 3- dimethoxy phenylacetic acid , 2- methylene -3, 4- dimethoxy phenylacetic acid , 2- methylene -3, 4, 5-trimethoxy phenylacetic acid , itaconic acid , 2- methyl itaconic acid , 2- ethyl itaconic acid , 2- ethylidene succinic acid , 2- benzilidene succinic acid , 2- (o-fluoro benzilidene) succinic acid , 2- (o-chloro benzilidene) succinic acid , 2- (o-bromo benzilidene) succinic acid , 2- (o-methoxy benzilidene) succinic acid , 2- (o-hydroxy benzilidene) succinic acid , 2- (m-fl

ジリデン)こはく酸、2-(m-クロロベンジリデン)こはく酸、2-(m-メトキシベンジリデン)こはく酸、2-(m-ヒドロキシベンジリデン)こはく酸、2-(p-フルオロベンジリデン)こはく酸、2-(p-クロロベンジリデン)こはく酸、2-(p-ブロモベンジリデン)こはく酸、2-(p-メトキシベンジリデン)こはく酸、2-(p-ヒドロキシベンジリデン)こはく酸、2-(2,3-ジメトキシベンジリデン)こはく酸、2-(3,4-ジメトキシベンジリデン)こはく酸、2-(2,3-メチレンジオキシベンジリデン)こはく酸、2-(3,4-メチレンジオキシベンジリデン)こはく酸、2-(3,4,5-トリメトキシベンジリデン)こはく酸、2-(1-ナフチルメチレン)こはく酸、2-(1-(5-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸、2-(1-(6-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸、2-(2-(5-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸、2-(2-(6-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸、

【0031】

メタクリル酸メチル、
trans-ブテン酸メチル、
cis-ブテン酸メチル、
trans-2-メチルブテン酸メチル、
cis-2-メチルブテン酸メチル、
trans-4-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブテン酸メチル、
cis-4-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブテン酸メチル、
trans-5-ヒドロキシ-3-メチル-2-ペンテン酸メチル、
cis-5-ヒドロキシ-3-メチル-2-ペンテン酸メチル、
trans-2-エチリデン-3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、
cis-2-エチリデン-3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、
trans-2-ヘキセン酸メチル、
桂皮酸メチル、
o-フルオロ桂皮酸メチル、
o-クロロ桂皮酸メチル、
o-ブロモ桂皮酸メチル、
o-メトキシ桂皮酸メチル、
o-ヒドロキシ桂皮酸メチル、

uoro benzilidene) succinic acid , 2- (m-chloro benzilidene) succinic acid , 2- (m-bromo benzilidene) succinic acid , 2- (m-methoxy benzilidene) succinic acid , 2- (m-hydroxy benzilidene) succinic acid , 2- (p- fluoro benzilidene) succinic acid , 2- (p- chloro benzilidene) succinic acid , 2- (p- bromo benzilidene) succinic acid , 2- (p- methoxy benzilidene) succinic acid , 2- (p- hydroxy benzilidene) succinic acid , 2- (2 and 3 -dimethoxy benzilidene) succinic acid , 2- (3 and 4 -dimethoxy benzilidene) succinic acid , 2- (2 and 3 -methylene dioxy benzilidene) succinic acid , 2- (3 and 4 -methylene dioxy benzilidene) succinic acid , 2- (3, 4 and 5 -trimethoxy benzilidene) succinic acid , 2- (1 -naphthyl methylene) succinic acid , 2- (1 - (5 -methoxy) naphthyl methylene) succinic acid , 2- (1 - (6 -methoxy) naphthyl methylene) succinic acid , 2- (2 -naphthyl methylene) succinic acid , 2- (2 - (5 -methoxy) naphthyl methylene) succinic acid , 2- (2 - (6 -methoxy) naphthyl methylene) succinic acid ,

【0031】

methyl methacrylate ,
trans -butenoic acid methyl ,
cis-butenoic acid methyl ,
trans -2- methyl butenoic acid methyl ,
cis-2- methyl butenoic acid methyl ,
trans -ethyl 4-hydroxy-3-methoxybenzoate methyl -2- butenoic acid methyl ,
cis-ethyl 4-hydroxy-3-methoxybenzoate methyl -2- butenoic acid methyl ,
trans -5-hydroxy -3- methyl -2- methyl pentenoate ,
cis-5-hydroxy -3- methyl -2- methyl pentenoate ,
trans -2- ethylidene -3- hydroxy methyl propionate ,
cis-2- ethylidene -3- hydroxy methyl propionate ,
trans -2- hexenoic acid methyl ,
cinnamic acid methyl ,
o-fluoro cinnamic acid methyl ,
o-chloro cinnamic acid methyl ,
o-bromo cinnamic acid methyl ,
o-methoxycinnamic acid methyl ,
o-hydroxy cinnamic acid methyl ,

m-フルオロ桂皮酸メチル、
 m-クロロ桂皮酸メチル、
 m-ブロモ桂皮酸メチル、
 m-メトキシ桂皮酸メチル、
 m-ヒドロキシ桂皮酸メチル、
 p-フルオロ桂皮酸メチル、
 p-クロロ桂皮酸メチル、
 p-ブロモ桂皮酸メチル、
 p-メトキシ桂皮酸メチル、
 p-ヒドロキシ桂皮酸メチル、
 2,3-ジメトキシ桂皮酸メチル、
 3,4-ジメトキシ桂皮酸メチル、
 3,4,5-トリメトキシ桂皮酸メチル、
 2-メチレンフェニル酢酸メチル、
 2-メチレン-o-フルオロフェニル酢酸メチル、
 2-メチレン-o-クロロフェニル酢酸メチル、
 2-メチレン-o-ブロモフェニル酢酸メチル、
 2-メチレン-o-メトキシフェニル酢酸メチル、
 2-メチレン-o-ヒドロキシフェニル酢酸メチル、
 2-メチレン-m-フルオロフェニル酢酸メチル、
 2-メチレン-m-クロロフェニル酢酸メチル、
 2-メチレン-m-ブロモフェニル酢酸メチル、
 2-メチレン-m-メトキシフェニル酢酸メチル、
 2-メチレン-m-ヒドロキシフェニル酢酸メチル、
 2-メチレン-p-フルオロフェニル酢酸メチル、
 2-メチレン-p-クロロフェニル酢酸メチル、
 2-メチレン-p-ブロモフェニル酢酸メチル、
 2-メチレン-p-メトキシフェニル酢酸メチル、
 2-メチレン-p-ヒドロキシフェニル酢酸メチル、2-メチレン-2,3-ジメトキシフェニル酢酸メチル、2-メチレン-3,4-ジメトキシフェニル酢酸メチル、2-メチレン-3,4,5-トリメトキシフェニル酢酸メチル、イタコン酸モノメチルエステル、2-メチルイタコン酸モノメチルエステル、2-エチルイタコン酸モノメチルエステル、2-ベンジリデンこはく酸モノメチルエステル、2-(o-フルオロベンジリデン)こはく酸モノメチルエステル、2-(o-クロロベンジリデン)こはく酸モノメチルエステル、2-(o-ブロモベンジリデン)こはく酸

m-fluoro cinnamic acid methyl ,
 m-chloro cinnamic acid methyl ,
 m-bromo cinnamic acid methyl ,
 m-methoxycinnamic acid methyl ,
 m-hydroxy cinnamic acid methyl ,
 p- fluoro cinnamic acid methyl ,
 p- chloro cinnamic acid methyl ,
 p- bromo cinnamic acid methyl ,
 p- methoxycinnamic acid methyl ,
 p- hydroxy cinnamic acid methyl ,
 2 and 3 -dimethoxy cinnamic acid methyl ,
 3 and 4 -dimethoxy cinnamic acid methyl ,
 3, 4 and 5 -trimethoxy cinnamic acid methyl ,
 2 -methylene phenylacetic acid methyl ,
 2 -methylene -o-fluorophenyl methyl acetate ,
 2 -methylene -o-chlorophenyl methyl acetate ,
 2 -methylene -o-bromophenyl methyl acetate ,
 2 -methylene -o-methoxyphenyl methyl acetate ,
 2 -methylene -o-hydroxyphenyl methyl acetate ,
 2 -methylene -m-fluorophenyl methyl acetate ,
 2 -methylene -m-chlorophenyl methyl acetate ,
 2 -methylene -m-bromophenyl methyl acetate ,
 2 -methylene -m-methoxyphenyl methyl acetate ,
 2 -methylene -m-hydroxyphenyl methyl acetate ,
 2 -methylene -p- fluorophenyl methyl acetate ,
 2 -methylene -p- chlorophenyl methyl acetate ,
 2 -methylene -p- bromophenyl methyl acetate ,
 2 -methylene -p- methoxyphenyl methyl acetate ,
 2 -methylene -p- hydroxyphenyl methyl acetate , 2- methylene -2, 3- dimethoxy phenylacetic acid methyl , 2- methylene -3, 4- dimethoxy phenylacetic acid methyl , 2- methylene -3, 4, 5-trimethoxy phenylacetic acid methyl , monomethyl itaconate ester , 2- methyl monomethyl itaconate ester , 2- ethyl monomethyl itaconate ester , 2- ethyl idene succinic acid mono methyl ester , 2- benzilidene succinic acid mono methyl ester , 2- (o-fluoro benzilidene) succinic acid mono methyl ester , 2- (o-chloro benzilidene) succinic acid mono methyl ester , 2- (o-bromo benzilidene) succinic acid mono methyl ester , 2- (o-methox

モノメチルエステル、2-(o-メトキシベンジリデン)こはく酸モノメチルエステル、2-(o-ヒドロキシベンジリデン)こはく酸モノメチルエステル、2-(m-フルオロベンジリデン)こはく酸モノメチルエステル、2-(m-クロロベンジリデン)こはく酸モノメチルエステル、2-(m-ブロモベンジリデン)こはく酸モノメチルエステル、2-(m-メトキシベンジリデン)こはく酸モノメチルエステル、2-(m-ヒドロキシベンジリデン)こはく酸モノメチルエステル、2-(p-フルオロベンジリデン)こはく酸モノメチルエステル、2-(p-クロロベンジリデン)こはく酸モノメチルエステル、2-(p-ブロモベンジリデン)こはく酸モノメチルエステル、2-(p-メトキシベンジリデン)こはく酸モノメチルエステル、2-(p-ヒドロキシベンジリデン)こはく酸モノメチルエステル、2-(2,3-ジメトキシベンジリデン)こはく酸モノメチルエステル、2-(3,4-ジメトキシベンジリデン)こはく酸モノメチルエステル、2-(2,3-メチレンジオキシベンジリデン)こはく酸モノメチルエステル、2-(3,4-メチレンジオキシベンジリデン)こはく酸モノメチルエステル、2-(3,4,5-トリメトキシベンジリデン)こはく酸モノメチルエステル、2-(1-ナフチルメチレン)こはく酸モノメチルエステル、2-(1-(5-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸モノメチルエステル、2-(1-(6-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸モノメチルエステル、2-(2-ナフチルメチレン)こはく酸モノメチルエステル、2-(2-(5-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸モノメチルエステル、2-(2-(6-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸モノメチルエステル、

【0032】

メタクリル酸エチル、
trans-ブテン酸エチル、
cis-ブテン酸エチル、
trans-2-メチルブテン酸エチル、
cis-2-メチルブテン酸エチル、
trans-4-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブテン酸エチル、
cis-4-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブテン酸エチル、
trans-5-ヒドロキシ-3-メチル-2-ペンテン酸エチル、
cis-5-ヒドロキシ-3-メチル-2-ペンテン酸エチル、
trans-2-エチリデン-3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、
cis-2-エチリデン-3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、

y benzilidene) succinic acid mono methyl ester , 2- (o-hydroxy benzilidene) succinic acid mono methyl ester , 2- (m-fluoro benzilidene) succinic acid mono methyl ester , 2- (m-chloro benzilidene) succinic acid mono methyl ester , 2- (m-bromo benzilidene) succinic acid mono methyl ester , 2- (m-methoxy benzilidene) succinic acid mono methyl ester , 2- (m-hydroxy benzilidene) succinic acid mono methyl ester , 2- (p- fluoro benzilidene) succinic acid mono methyl ester , 2- (p- chloro benzilidene) succinic acid mono methyl ester , 2- (p- bromo benzilidene) succinic acid mono methyl ester , 2- (p- methoxy benzilidene) succinic acid mono methyl ester , 2- (p- hydroxy benzilidene) succinic acid mono methyl ester , 2- (2 and 3 -dimethoxy benzilidene) succinic acid mono methyl ester , 2- (3 and 4 -dimethoxy benzilidene) succinic acid mono methyl ester , 2- (2 and 3 -methylene dioxy benzilidene) succinic acid mono methyl ester , 2- (3 and 4 -methylene dioxy benzilidene) succinic acid mono methyl ester , 2- (3, 4 and 5 -trimethoxy benzilidene) succinic acid mono methyl ester , 2- (1 -naphthyl methylene) succinic acid mono methyl ester , 2- (1 - (5 -methoxy) naphthyl methylene) succinic acid mono methyl ester , 2- (1 - (6 -methoxy) naphthyl methylene) succinic acid mono methyl ester , 2- (2 -naphthyl methylene) succinic acid mono methyl ester , 2- (2 - (5 -methoxy) naphthyl methylene) succinic acid mono methyl ester , 2- (2 - (6 -methoxy) naphthyl methylene) succinic acid mono methyl ester ,

[0032]

ethyl methacrylate ,
trans -butenoic acid ethyl ,
cis-butenoic acid ethyl ,
trans -2- methyl butenoic acid ethyl ,
cis-2- methyl butenoic acid ethyl ,
trans -ethyl 4-hydroxy-3-methoxybenzoate methyl -2- butenoic acid ethyl ,
cis-ethyl 4-hydroxy-3-methoxybenzoate methyl -2- butenoic acid ethyl ,
trans -5-hydroxy -3- methyl -2- pentenoic acid ethyl ,
cis-5-hydroxy -3- methyl -2- pentenoic acid ethyl ,
trans -2- ethylidene -3- hydroxy ethyl propionate ,
cis-2- ethylidene -3- hydroxy ethyl propionate ,

trans-2-ヘキセン酸エチル、
桂皮酸エチル、
o-フルオロ桂皮酸エチル、
o-クロロ桂皮酸エチル、
o-ブromo桂皮酸エチル、
o-メトキシ桂皮酸エチル、
o-ヒドロキシ桂皮酸エチル、
m-フルオロ桂皮酸エチル、
m-クロロ桂皮酸エチル、
m-ブromo桂皮酸エチル、
m-メトキシ桂皮酸エチル、
m-ヒドロキシ桂皮酸エチル、
p-フルオロ桂皮酸エチル、
p-クロロ桂皮酸エチル、
p-ブromo桂皮酸エチル、
p-メトキシ桂皮酸エチル、
p-ヒドロキシ桂皮酸エチル、
2,3-ジメトキシ桂皮酸エチル、
3,4-ジメトキシ桂皮酸エチル、
3,4,5-トリメトキシ桂皮酸エチル、
2-メチレンフェニル酢酸エチル、
2-メチレン-o-フルオロフェニル酢酸エチル、
2-メチレン-o-クロロフェニル酢酸エチル、
2-メチレン-o-ブromoフェニル酢酸エチル、
2-メチレン-o-メトキシフェニル酢酸エチル、
2-メチレン-o-ヒドロキシフェニル酢酸エチル、
2-メチレン-m-フルオロフェニル酢酸エチル、
2-メチレン-m-クロロフェニル酢酸エチル、
2-メチレン-m-ブromoフェニル酢酸エチル、
2-メチレン-m-メトキシフェニル酢酸、
2-メチレン-m-ヒドロキシフェニル酢酸、
2-メチレン-p-フルオロフェニル酢酸エチル、
2-メチレン-p-クロロフェニル酢酸エチル、
2-メチレン-p-ブromoフェニル酢酸エチル、
2-メチレン-p-メトキシフェニル酢酸エチル、

trans -2- hexenoic acid ethyl ,
cinnamic acid ethyl ,
o-fluoro cinnamic acid ethyl ,
o-chloro cinnamic acid ethyl ,
o-bromo cinnamic acid ethyl ,
o-methoxycinnamic acid ethyl ,
o-hydroxy cinnamic acid ethyl ,
m-fluoro cinnamic acid ethyl ,
m-chloro cinnamic acid ethyl ,
m-bromo cinnamic acid ethyl ,
m-methoxycinnamic acid ethyl ,
m-hydroxy cinnamic acid ethyl ,
p- fluoro cinnamic acid ethyl ,
p- chloro cinnamic acid ethyl ,
p- bromo cinnamic acid ethyl ,
p- methoxycinnamic acid ethyl ,
p- hydroxy cinnamic acid ethyl ,
2 and 3 -dimethoxy cinnamic acid ethyl ,
3 and 4 -dimethoxy cinnamic acid ethyl ,
3, 4 and 5 -trimethoxy cinnamic acid ethyl ,
2 -methylene ethyl phenylacetate ,
2 -methylene -o-fluorophenyl ethylacetate ,
2 -methylene -o-chlorophenyl ethylacetate ,
2 -methylene -o-bromophenyl ethylacetate ,
2 -methylene -o-methoxyphenyl ethylacetate ,
2 -methylene -o-hydroxyphenyl ethylacetate ,
2 -methylene -m-fluorophenyl ethylacetate ,
2 -methylene -m-chlorophenyl ethylacetate ,
2 -methylene -m-bromophenyl ethylacetate ,
2 -methylene -m-methoxyphenyl acetic acid ,
2 -methylene -m-hydroxyphenyl acetic acid ,
2 -methylene -p- fluorophenyl ethylacetate ,
2 -methylene -p- chlorophenyl ethylacetate ,
2 -methylene -p- bromophenyl ethylacetate ,
2 -methylene -p- methoxyphenyl ethylacetate ,

2-メチレン-p-ヒドロキシフェニル酢酸エチル、2-メチレン-2,3-ジメトキシフェニル酢酸エチル、2-メチレン-3,4-ジメトキシフェニル酢酸エチル、2-メチレン-3,4,5-トリメトキシフェニル酢酸エチル、イタコン酸モノエチルエステル、2-メチルイタコン酸モノエチルエステル、2-エチルイタコン酸モノエチルエステル、2-エチリデンこはく酸モノエチルエステル、2-ベンジリデンこはく酸モノエチルエステル、2-(o-フルオロベンジリデン)こはく酸モノエチルエステル、2-(o-クロロベンジリデン)こはく酸モノエチルエステル、2-(o-ブロモベンジリデン)こはく酸モノエチルエステル、2-(o-メトキシベンジリデン)こはく酸モノエチルエステル、2-(o-ヒドロキシベンジリデン)こはく酸モノエチルエステル、2-(m-フルオロベンジリデン)こはく酸モノエチルエステル、2-(m-クロロベンジリデン)こはく酸モノエチルエステル、2-(m-ブロモベンジリデン)こはく酸モノエチルエステル、2-(m-メトキシベンジリデン)こはく酸モノエチルエステル、2-(m-ヒドロキシベンジリデン)こはく酸モノエチルエステル、2-(p-フルオロベンジリデン)こはく酸モノエチルエステル、2-(p-クロロベンジリデン)こはく酸モノエチルエステル、2-(p-ブロモベンジリデン)こはく酸モノエチルエステル、2-(p-メトキシベンジリデン)こはく酸モノエチルエステル、2-(p-ヒドロキシベンジリデン)こはく酸モノエチルエステル、2-(2,3-ジメトキシベンジリデン)こはく酸モノエチルエステル、2-(2,3,4-ジメトキシベンジリデン)こはく酸モノエチルエステル、2-(2,3,4-メチレンジオキシベンジリデン)こはく酸モノエチルエステル、2-(3,4,5-トリメトキシベンジリデン)こはく酸モノエチルエステル、2-(1-ナフチルメチレン)こはく酸モノエチルエステル、2-(1-(5-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸モノエチルエステル、2-(1-(6-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸モノエチルエステル、2-(2-ナフチルメチレン)こはく酸モノエチルエステル、2-(2-(5-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸モノエチルエステル、2-(2-(6-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸モノエチルエステル、

【0033】

イタコン酸ジメチル、2-メチルイタコン酸ジメチル、2-エチルイタコン酸ジメチル、2-エチリデンこはく酸ジメチル、2-ベンジリデンこはく酸ジメチル、2-(o-フルオロベンジリデン)こはく酸ジメチル、2-(o-クロロベンジリデン)こはく酸ジメチル、2-(o-ブロモベンジリデン)こはく酸ジメチル、2-(o-メトキシベンジリデン)こはく酸ジメチル、2-(o-ヒドロキシベンジリデン)こはく酸ジメチル、2-(m-フルオロベンジリデン)こはく酸ジメチル、2-(m-クロロベンジリデン)こはく酸ジメチル、2-(m-ブロモベン

2-methylene -p- hydroxyphenyl ethylacetate , 2- methylene -2, 3- dimethoxy ethyl phenylacetate , 2- methylene -3, 4- dimethoxy ethyl phenylacetate , 2- methylene -3, 4, 5-trimethoxy ethyl phenylacetate , itaconic acid mono ethyl ester , 2- methyl itaconic acid mono ethyl ester , 2- ethyl itaconic acid mono ethyl ester , 2- ethylidene succinic acid mono ethyl ester , 2- benzilidene succinic acid mono ethyl ester , 2- (o-fluoro benzilidene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (o-chloro benzilidene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (o-bromo benzilidene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (o-methoxy benzilidene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (o-hydroxy benzilidene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (m-fluoro benzilidene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (m-chloro benzilidene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (m-bromo benzilidene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (m-methoxy benzilidene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (m-hydroxy benzilidene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (p- fluoro benzilidene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (p- chloro benzilidene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (p- bromo benzilidene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (p- methoxy benzilidene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (p- hydroxy benzilidene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (2 and 3 -dimethoxy benzilidene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (3 and 4 -dimethoxy benzilidene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (2 and 3 -methylene dioxy benzilidene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (3 and 4 -methylene dioxy benzilidene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (3, 4 and 5 -trimethoxy benzilidene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (1 -naphthyl methylene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (1 - (5 -methoxy) naphthyl methylene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (1 - (6 -methoxy) naphthyl methylene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (2 -naphthyl methylene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (2 - (5 -methoxy) naphthyl methylene) succinic acid mono ethyl ester , 2- (2 - (6 -methoxy) naphthyl methylene) succinic acid mono ethyl ester ,

【0033】

dimethyl itaconate , 2- methyl dimethyl itaconate , 2- ethyl dimethyl itaconate , 2- ethylidene dimethyl succinate , 2- benzilidene dimethyl succinate , 2- (o-fluoro benzilidene) dimethyl succinate , 2- (o-chloro benzilidene) dimethyl succinate , 2- (o-bromo benzilidene) dimethyl succinate , 2- (o-methoxy benzilidene) dimethyl succinate , 2- (o-hydroxy benzilidene) dimethyl succinate , 2- (m-fluoro benzilidene) dimethyl succinate , 2- (m-chloro benzilidene) dimethyl succinate , 2- (m-bromo benzilidene) dimethyl succinate , 2- (m-methoxy benzilidene) dimethyl

ジリデン)こはく酸ジメチル、2-(m-メトキシベンジリデン)こはく酸ジメチル、2-(m-ヒドロキシベンジリデン)こはく酸ジメチル、2-(p-フルオロベンジリデン)こはく酸ジメチル、2-(p-クロロベンジリデン)こはく酸ジメチル、2-(p-ブロモベンジリデン)こはく酸ジメチル、2-(p-メトキシベンジリデン)こはく酸ジメチル、2-(p-ヒドロキシベンジリデン)こはく酸ジメチル、2-(2,3-ジメトキシベンジリデン)こはく酸ジメチル、2-(3,4-ジメトキシベンジリデン)こはく酸ジメチル、2-(2,3-メチレンジオキシベンジリデン)こはく酸ジメチル、2-(3,4-メチレンジオキシベンジリデン)こはく酸ジメチル、2-(3,4,5-トリメトキシベンジリデン)こはく酸ジメチル、2-(1-ナフチルメチレン)こはく酸ジメチル、2-(1-(5-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸ジメチル、2-(1-(6-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸ジメチル、2-(2-ナフチルメチレン)こはく酸ジメチル、2-(2-(5-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸ジメチル、2-(2-(6-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸ジメチル、

【0034】

イタコン酸ジエチル、2-メチルイタコン酸ジエチル、2-エチルイタコン酸ジエチル、2-エチリデンこはく酸ジエチル、2-ベンジリデンこはく酸ジエチル、2-(o-フルオロベンジリデン)こはく酸ジエチル、2-(o-クロロベンジリデン)こはく酸ジエチル、2-(o-ブロモベンジリデン)こはく酸ジエチル、2-(o-メトキシベンジリデン)こはく酸ジエチル、2-(o-ヒドロキシベンジリデン)こはく酸ジエチル、2-(m-フルオロベンジリデン)こはく酸ジエチル、2-(m-クロロベンジリデン)こはく酸ジエチル、2-(m-ブロモベンジリデン)こはく酸ジエチル、2-(m-メトキシベンジリデン)こはく酸ジエチル、2-(m-ヒドロキシベンジリデン)こはく酸ジエチル、2-(p-フルオロベンジリデン)こはく酸ジエチル、2-(p-クロロベンジリデン)こはく酸ジエチル、2-(p-ブロモベンジリデン)こはく酸ジエチル、2-(p-メトキシベンジリデン)こはく酸ジエチル、2-(p-ヒドロキシベンジリデン)こはく酸ジエチル、2-(2,3-ジメトキシベンジリデン)こはく酸ジエチル、2-(3,4-ジメトキシベンジリデン)こはく酸ジエチル、2-(2,3-メチレンジオキシベンジリデン)こはく酸ジエチル、2-(3,4-メチレンジオキシベンジリデン)こはく酸ジエチル、2-(3,4,5-トリメトキシベンジリデン)こはく酸ジエチル、2-(1-ナフチルメチレン)こはく酸ジエチル、2-(1-(5-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸ジエチル、2-(1-(6-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸ジエチル、2-(2-ナフチルメチレン)こはく酸ジエチル、2-(2-(5-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸ジエチル、2-(2-(6-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸ジエチル、

【0035】

succinate, 2- (m-hydroxy benzilidene) dimethyl succinate, 2- (p- fluoro benzilidene) dimethyl succinate, 2- (p- chloro benzilidene) dimethyl succinate, 2- (p- bromo benzilidene) dimethyl succinate, 2- (p- methoxy benzilidene) dimethyl succinate, 2- (p- hydroxy benzilidene) dimethyl succinate, 2- (2 and 3 -dimethoxy benzilidene) dimethyl succinate, 2- (3 and 4 -dimethoxy benzilidene) dimethyl succinate, 2- (2 and 3 -methylene dioxy benzilidene) dimethyl succinate, 2- (3 and 4 -methylene dioxy benzilidene) dimethyl succinate, 2- (3, 4 and 5 -trimethoxy benzilidene) dimethyl succinate, 2- (1 -naphthyl methylene) dimethyl succinate, 2- (1 - (5 -methoxy) naphthyl methylene) dimethyl succinate, 2- (1 - (6 -methoxy) naphthyl methylene) dimethyl succinate, 2- (2 -naphthyl methylene) dimethyl succinate, 2- (2 - (5 -methoxy) naphthyl methylene) dimethyl succinate, 2- (2 - (6 -methoxy) naphthyl methylene) dimethyl succinate,

【0034】

diethyl itaconate, 2- methyl diethyl itaconate, 2- ethyl diethyl itaconate, 2- ethylidene diethyl succinate, 2- benzilidene diethyl succinate, 2- (o-fluoro benzilidene) diethyl succinate, 2- (o-chloro benzilidene) diethyl succinate, 2- (o-bromo benzilidene) diethyl succinate, 2- (o-methoxy benzilidene) diethyl succinate, 2- (o-hydroxy benzilidene) diethyl succinate, 2- (m-fluoro benzilidene) diethyl succinate, 2- (m-chloro benzilidene) diethyl succinate, 2- (m-bromo benzilidene) diethyl succinate, 2- (m-methoxy benzilidene) diethyl succinate, 2- (m-hydroxy benzilidene) diethyl succinate, 2- (p- fluoro benzilidene) diethyl succinate, 2- (p- chloro benzilidene) diethyl succinate, 2- (p- bromo benzilidene) diethyl succinate, 2- (p- methoxy benzilidene) diethyl succinate, 2- (p- hydroxy benzilidene) diethyl succinate, 2- (2 and 3 -dimethoxy benzilidene) diethyl succinate, 2- (3 and 4 -dimethoxy benzilidene) diethyl succinate, 2- (2 and 3 -methylene dioxy benzilidene) diethyl succinate, 2- (3 and 4 -methylene dioxy benzilidene) diethyl succinate, 2- (3 and 4 and 5 -trimethoxy benzilidene) diethyl succinate, 2- (1 -naphthyl methylene) diethyl succinate, 2- (1 - (5 -methoxy) naphthyl methylene) diethyl succinate, 2- (1 - (6 -methoxy) naphthyl methylene) diethyl succinate, 2- (2 -naphthyl methylene) diethyl succinate, 2- (2 - (5 -methoxy) naphthyl methylene) diethyl succinate, 2- (2 - (6 -methoxy) naphthyl methylene) diethyl succinate,

【0035】

メタクリル酸アミド、
trans-ブテン酸アミド、
cis-ブテン酸アミド、
trans-2-メチルブテン酸アミド、
cis-2-メチルブテン酸アミド、
trans-4-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブテン酸アミド、

cis-4-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブテン酸アミド、

trans-5-ヒドロキシ-3-メチル-2-ペンテン酸アミド、
cis-5-ヒドロキシ-3-メチル-2-ペンテン酸アミド、
trans-2-エチリデン-3-ヒドロキシプロピオン酸アミド、
cis-2-エチリデン-3-ヒドロキシプロピオン酸アミド、
trans-2-ヘキセン酸アミド、
桂皮酸アミド、
o-フルオロ桂皮酸アミド、
o-クロロ桂皮酸アミド、
o-ブロモ桂皮酸アミド、
o-メトキシ桂皮酸アミド、
o-ヒドロキシ桂皮酸アミド、
m-フルオロ桂皮酸アミド、
m-クロロ桂皮酸アミド、
m-ブロモ桂皮酸アミド、
m-メトキシ桂皮酸アミド、
m-ヒドロキシ桂皮酸アミド、
p-フルオロ桂皮酸アミド、
p-クロロ桂皮酸アミド、
p-ブロモ桂皮酸アミド、
p-メトキシ桂皮酸アミド、
p-ヒドロキシ桂皮酸アミド、
2,3-ジメトキシ桂皮酸アミド、
3,4-ジメトキシ桂皮酸アミド、
3,4,5-トリメトキシ桂皮酸アミド、
2-メチレンフェニル酢酸アミド、

methacrylamide ,
trans -butenoic acid amide ,
cis-butenic acid amide ,
trans -2- methyl butenoic acid amide ,
cis-2- methyl butenoic acid amide ,
trans -ethyl 4-hydroxy-3-methoxybenzoate methyl -2- butenoic acid amide ,
cis-ethyl 4-hydroxy-3-methoxybenzoate methyl -2- butenoic acid amide ,
trans -5-hydroxy -3- methyl -2- pentenoic acid amide ,
cis-5-hydroxy -3- methyl -2- pentenoic acid amide ,
trans -2- ethylidene -3- hydroxy propanoic acid amide ,
cis-2- ethylidene -3- hydroxy propanoic acid amide ,

trans -2- hexenoic acid amide ,
cinnamic acid amide ,
o-fluoro cinnamic acid amide ,
o-chloro cinnamic acid amide ,
o-bromo cinnamic acid amide ,
o-methoxycinnamic acid amide ,
o-hydroxy cinnamic acid amide ,
m-fluoro cinnamic acid amide ,
m-chloro cinnamic acid amide ,
m-bromo cinnamic acid amide ,
m-methoxycinnamic acid amide ,
m-hydroxy cinnamic acid amide ,
p- fluoro cinnamic acid amide ,
p- chloro cinnamic acid amide ,
p- bromo cinnamic acid amide ,
p- methoxycinnamic acid amide ,
p- hydroxy cinnamic acid amide ,
2 and 3 -dimethoxy cinnamic acid amide ,
3 and 4 -dimethoxy cinnamic acid amide ,
3, 4 and 5 -trimethoxy cinnamic acid amide ,
2 -methylene phenylacetic acid amide ,

2-メチレン-o-フルオロフェニル酢酸アミド、
 2-メチレン-o-クロロフェニル酢酸アミド、
 2-メチレン-o-ブロモフェニル酢酸アミド、
 2-メチレン-o-メトキシフェニル酢酸アミド、
 2-メチレン-o-ヒドロキシフェニル酢酸アミド、
 2-メチレン-m-フルオロフェニル酢酸アミド、
 2-メチレン-m-クロロフェニル酢酸アミド、
 2-メチレン-m-ブロモフェニル酢酸アミド、
 2-メチレン-m-メトキシフェニル酢酸アミド、
 2-メチレン-m-ヒドロキシフェニル酢酸アミド、2-メチレン-p-フルオロフェニル酢酸アミド、2-メチレン-p-クロロフェニル酢酸アミド、2-メチレン-p-ブロモフェニル酢酸アミド、2-メチレン-p-メトキシフェニル酢酸アミド、2-メチレン-p-ヒドロキシフェニル酢酸アミド、2-メチレン-2,3-ジメトキシフェニル酢酸アミド、2-メチレン-3,4-ジメトキシフェニル酢酸アミド、2-メチレン-3,4,5-トリメトキシフェニル酢酸アミド、イタコン酸モノアミド、2-メチルイタコン酸モノアミド、2-エチルイタコン酸モノアミド、2-エチリデンこはく酸モノアミド、2-ベンジリデンこはく酸モノアミド、2-(o-フルオロベンジリデン)こはく酸モノアミド、2-(o-クロロベンジリデン)こはく酸モノアミド、2-(o-ブロモベンジリデン)こはく酸モノアミド、2-(o-メトキシベンジリデン)こはく酸モノアミド、2-(o-ヒドロキシベンジリデン)こはく酸モノアミド、2-(m-フルオロベンジリデン)こはく酸モノアミド、2-(m-クロロベンジリデン)こはく酸モノアミド、2-(m-ブロモベンジリデン)こはく酸モノアミド、2-(m-メトキシベンジリデン)こはく酸モノアミド、2-(m-ヒドロキシベンジリデン)こはく酸モノアミド、2-(p-フルオロベンジリデン)こはく酸モノアミド、2-(p-クロロベンジリデン)こはく酸モノアミド、2-(p-ブロモベンジリデン)こはく酸モノアミド、2-(p-メトキシベンジリデン)こはく酸モノアミド、2-(p-ヒドロキシベンジリデン)こはく酸モノアミド、2-(2,3-ジメトキシベンジリデン)こはく酸モノアミド、2-(3,4-ジメトキシベンジリデン)こはく酸モノアミド、2-(2,3-メチレンジオキシベンジリデン)こはく酸モノアミド、2-(3,4-メチレンジオキシベンジリデン)こはく酸モノアミド、2-(3,4,5-トリメトキシベンジリデン)こはく酸モノアミド、2-(1-(5-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸モノアミド、2-(1-(6-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸モノアミド、2-(2-ナフチルメチレン)こはく酸モノアミド、2-(2-(5-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸モノアミド、2-(2-(6-メトキシ)ナフチルメチレン)こはく酸モノアミド、

2 -methylene -o-fluorophenyl acetic acid amide ,
 2 -methylene -o-chlorophenyl acetic acid amide ,
 2 -methylene -o-bromophenyl acetic acid amide ,
 2 -methylene -o-methoxyphenyl acetic acid amide ,
 2 -methylene -o-hydroxyphenyl acetic acid amide ,
 2 -methylene -m-fluorophenyl acetic acid amide ,
 2 -methylene -m-chlorophenyl acetic acid amide ,
 2 -methylene -m-bromophenyl acetic acid amide ,
 2 -methylene -m-methoxyphenyl acetic acid amide ,
 2 -methylene -m-hydroxyphenyl acetic acid amide , 2- m ethylene -p- fluorophenyl acetic acid amide , 2- methylene -p- chlorophenyl acetic acid amide , 2- methylene -p- bromophenyl acetic acid amide , 2- methylene -p- methoxyphenyl acetic acid amide , 2- methylene -p- hydroxyphenyl acetic acid amide , 2- methylene -2, 3- dimethoxy phenylacetic acid amide , 2- methylene -3, 4- dimethoxy phenylacetic acid amide , 2- methylene -3, 4, 5-trimethoxy phenylacetic acid amide , itaconic acid mono amide , 2- methyl itaconic acid mono amide , 2- ethyl itaconic acid mono amide , 2- ethylidene succinic acid mono amide , 2- benzilidene succinic acid mono amide , 2- (o-fluoro benzilidene) succinic acid mono amide , 2- (o-chloro benzilidene) succinic acid mono amide , 2- (o-bromo benzilidene) succinic acid mono amide , 2- (o-methoxy benzilidene) succinic acid mono amide , 2- (o-hydroxy benzilidene) succinic acid mono amide , 2- (m-fluoro benzilidene) succinic acid mono amide , 2- (m-chloro benzilidene) succinic acid mono amide , 2- (m-bromo benzilidene) succinic acid mono amide , 2- (m-methoxy benzilidene) succinic acid mono amide , 2- (m-hydroxy benzilidene) succinic acid mono amide , 2- (p- fluoro benzilidene) succinic acid mono amide , 2- (p- chloro benzilidene) succinic acid mono amide , 2- (p- bromo benzilidene) succinic acid mono amide , 2- (p- methoxy benzilidene) succinic acid mono amide , 2- (p- hydroxy benzilidene) succinic acid mono amide , 2- (2 and 3 -dimethoxy benzilidene) succinic acid mono amide , 2- (3 and 4 -dimethoxy benzilidene) succinic acid mono amide , 2- (2 and 3 -methylene dioxy benzilidene) succinic acid mono amide , 2- (3 and 4 -methylene dioxy benzilidene) succinic acid mono amide , 2- (3, 4 and 5 -trimethoxy benzilidene) succinic acid mono amide , 2- (1 -naphthyl methylene) succinic acid mono amide , 2- (1 - (5 -methoxy) naphthyl methylene) succinic acid mono amide , 2- (1 - (6 -methoxy) naphthyl methylene) succinic acid mono amide , 2- (2 -naphthyl methylene) succinic acid mono amide , 2- (2 - (5 -methoxy) naphthyl methylene) succinic acid mono amide , 2- (2 - (6 -methoxy)

【0036】

2-ベンジリデン-3-(ピロリジニルカルボニル)プロピオン酸、2-ベンジリデン-3-(ピロリニルカルボニル)プロピオン酸、2-ベンジリデン-3-(1-イミダゾリニルカルボニル)プロピオン酸、2-ベンジリデン-3-(1-ピラゾリニルカルボニル)プロピオン酸、2-ベンジリデン-3-(1-ピペロジニルカルボニル)プロピオン酸、2-ベンジリデン-3-(1-モルホリニルカルボニル)プロピオン酸、2-ベンジリデン-3-(1-インドリニルカルボニル)プロピオン酸、2-ベンジリデン-3-(1-イソインドリニルカルボニル)プロピオン酸、2-ベンジリデン-3-(cis-ヘキサヒドロ-1-インドリニルカルボニル)プロピオン酸、2-ベンジリデン-3-(trans-ヘキサヒドロ-1-インドリニルカルボニル)プロピオン酸、2-ベンジリデン-3-(cis-ヘキサヒドロ-2-イソインドリニルカルボニル)プロピオン酸、2-ベンジリデン-3-(trans-ヘキサヒドロ-2-イソインドリニルカルボニル)プロピオン酸、2-ベンジリデン-3-(cis-3a,4,7,7a-テトラヒドロ-2-イソインドリニルカルボニル)プロピオン酸、2-ベンジリデン-3-(trans-3a,4,7,7a-テトラヒドロ-2-イソインドリニルカルボニル)プロピオン酸、(Z)-N-アセチル-1-エチリデンベンジルアミン、(Z)-N-アセチル-1-プロピリデンベンジルアミン、(Z)-N-イソブチリル-1-エチリデンベンジルアミン、(Z)-N-イソブチリル-1-プロピリデンベンジルアミンなどが挙げられる。

【0037】

本発明の方法に用いる遷移金属錯体における一般式(2)で示される3級ホスフィン化合物には前述のとおり2種類の光学活性体が存在し、本発明の方法においてはこれらいずれのものが用いられてもよいが、その(+)体を使用した場合に製造されるエタン誘導体と、その(-)体を使用した場合のエタン誘導体とは互いに鏡像異性体の関係になる。

従って、目的とするエタン誘導体の立体配置に応じて3級ホスフィン化合物としてその(+)体、(-)体のいずれかの光学活性体を用いた場合には、光学活性なエタン誘導体を製造することができる。

【0038】

遷移金属錯体の使用量は、オレフィン化合物に対して通常0.000001~0.5モル倍、好ましくは0.00001~0.05モル倍の範囲である。

反応に際して通常は溶媒が用いられ、かかる溶媒としては、例えばヘキサンなどの脂肪族炭化水素類、トルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化

naphthyl methylene) succinic acid mono amide,

【0036】

2-benzilidene-3-(pyrrolidinyl carbonyl) propanoic acid, 2-benzilidene-3-(pyrrolinyl carbonyl) propanoic acid, 2-benzilidene-3-(1-imidazolyl carbonyl) propanoic acid, 2-benzilidene-3-(1-pyrazolyl carbonyl) propanoic acid, 2-benzilidene-3-(1-[piperidinyl] carbonyl) propanoic acid, 2-benzilidene-3-(1-morpholinyl carbonyl) propanoic acid, 2-benzilidene-3-(1-indolyl carbonyl) propanoic acid, 2-benzilidene-3-(1-isindolyl carbonyl) propanoic acid, 2-benzilidene-3-(cis-hexahydro-1-indolyl carbonyl) propanoic acid, 2-benzilidene-3-(trans-hexahydro-1-indolyl carbonyl) propanoic acid, 2-benzilidene-3-(cis-hexahydro-2-isindolyl carbonyl) propanoic acid, 2-benzilidene-3-(trans-hexahydro-2-isindolyl carbonyl) propanoic acid, 2-benzilidene-3-(cis-3a,4,7,7a-tetrahydro-2-isindolyl carbonyl) propanoic acid, 2-benzilidene-3-(trans-3a,4,7,7a-tetrahydro-2-isindolyl carbonyl) propanoic acid, (Z)-N-acetyl-1-ethylidene benzylamine, (Z)-N-acetyl-1-propylidene benzylamine, (Z)-N-isobutyl-1-ethylidene benzylamine, (Z)-N-isobutyl-1-propylidene benzylamine etc.

【0037】

Aforementioned sort optical isomer of 2 kinds exists in ternary phosphine compound which is shown with General Formula (2) in transition metal complex which is used for method of this invention regards to method of this invention and these whichever ones may be used, but when that (+) body is used, ethane derivative which is produced and, ethane derivative when that (-) body is used it comes mutually relationship of enantiomer.

Therefore, according to steric configuration of ethane derivative which is made objective as ternary phosphine compound, when it uses optical isomer of any of that (+) body and (-) body, it can produce optically active ethane derivative.

【0038】

amount used of transition metal complex is range of usually 0.000001 - 0.5 molar multiple, preferably 0.00001~0.05 molar multiple vis-a-vis olefin compound.

It can use solvent usually at time of reaction, it can list for example hexane or other aliphatic hydrocarbons, toluene, benzene or other aromatic hydrocarbon, chl

水素、クロロベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素、メチルイソブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチルなどのエステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒、メタノール、エタノール、水などのプロトン性極性溶媒が挙げられる。

これらの溶媒はそれぞれ単独もしくは 2 種以上を混合して用いられ、その使用量は特に制限されないが通常はオレフィン化合物に対して 2~20 重量倍の範囲である。

[0039]

反応においてはアミン化合物を添加して用いてもよい。

ここでアミン化合物としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンアミン、ピロール、イミダゾール、ピリジン、モルホリンなどが挙げられる。

かかるアミン化合物を用いる場合、その使用量はオレフィン化合物に対して通常 0.1~5 モル倍、好ましくは 0.5~3 モル倍の範囲である。

[0040]

また、ハロゲン含有塩を添加して用いてもよい。

かかるハロゲン含有塩としては、例えばヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ルビジウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化銅、ヨウ化亜鉛、ヨウ化スズ、ヨウ化アンチモン、塩化ビスマス、臭化ビスマス、ヨウ化ビスマス、ヨウ化マンガン、ヨウ化ニッケル、ヨウ化コバルト、ヨウ化鉄、テトラヨード亜鉛(II)酸 N,N-ジメチルエフェドリウム、ヨウ化テトラ n-ブチルアンモニウム、ヨウ化 N-メチルキニウム、塩化 N-ベンジルキニジウム、ヨウ化 N-メチルキニジウム、ヨウ化(-)-N,N-ジメチルエフェドリンニウム、ヨウ化(+)-N,N-ジメチルエフェドリンニウム、ヨウ化(-)-N-メチルキヌクリジウム、ヨウ化(-)-N-メチルヒドロキシキヌクリジウム、ヨウ化(-)-N-ブチルヒドロキシキヌクリジウム、ヨウ化トリフェニルメチルホスホニウム、ヨウ化トリメチルスルホニウム等が挙げられる。

かかるハロゲン含有塩を用いる場合、その使用量は遷移金属錯体に対し通常 0.1~10 モル倍、好ましくは 1~5 モル倍の範囲である。

[0041]

水素は通常、水素ガスとして反応系に供給さ

orobenzene, dichloromethane or other halogenated hydrocarbon, methyl isobutyl ether, dioxane, tetrahydrofuran or other ethers, methyl isobutyl ketone or other ketones, ethylacetate or other esters, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide or other amount of aprotic polar solvent, methanol, ethanol, water or other protic polar solvent as this solvent.

These solvent are used mixing alone or two kinds or more respectively, amount used especially is not restricted, but of usually it is a range 2 - 20 weight multiple vis-a-vis olefin compound.

[0039]

Adding amine compound at time of reacting, it is possible to use.

You can list for example trimethyl amine, triethylamine, diisopropyl ethylamine amine, pyrrole, imidazole, pyridine, morpholine etc here as amine compound.

When this amine compound is used, amount used is range of usually 0.1 - 5 molar multiple, preferably 0.5~3 molar multiple vis-a-vis olefin compound.

[0040]

In addition, adding halogen-containing salt, it is possible to use.

As this halogen-containing salt, for example sodium iodide, potassium iodide, rubidium iodide, magnesium iodide, calcium iodide, copper iodide, zinc iodide, iodide tin, iodide antimony, bismuth chloride, bromide bismuth, iodide bismuth, iodide manganese, nickel iodide, cobalt iodide, iron iodide, tetra iodo zinc (II) acid N, N- [jimechiruefedoriumu], iodide tetra n- butyl ammonium, iodide N- methyl quininium, chloride N- [benjirukinijiumu], iodide N- [mechirukinijiumu], the iodide (-) -N, N- [jimechiruefedoriniumu], iodide (+) -N, N- [jimechiruefedoriniumu], iodide (-) -N- [mechirukinukurijiumu], iodide (-) -N- [mechiruhidorokishikinukurijiumu], you can list triphenylmethyl iodide jp8 jp11 phosphonium, iodide trimethyl sulfonium etc.

When this halogen-containing salt is used, amount used is range of usually 0.1 - 10 molar multiple, preferably 1~5 molar multiple vis-a-vis transition metal complex.

[0041]

hydrogen usually is supplied by reaction system as hydro

れ、その圧力は通常 0.5~100 気圧である。

また、この際、反応に対して不活性なガス、例えば窒素ガス、Ar ガスなどと混合した混合ガスとして用いてもよく、この場合には水素の分圧が通常 0.5~100 気圧の範囲となるように用いられる。

【0042】

反応は、例えば水素ガス雰囲気下に溶媒中でオレフィン化合物および遷移金属錯体を混合することにより行われ、反応温度は通常 -50 deg C~100 deg C、好ましくは -20 deg C~50 deg C の範囲である。

反応終了後、濃縮、抽出、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製等の通常の後処理操作により目的のエタン誘導体を得ることができる。

【0043】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、オレフィン化合物からエタン誘導体を良好な収率、選択性で得ることができる。

【0044】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【0045】

参考例 1

(2R,3R)-2,3-ジヒドロキシ-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンの製造

(R,R)-2,3-O-イソプロピリデン-2,3-ジヒドロキシ-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン 0.31g(0.62 mmol)と p-トルエンスルホンサン 1 水和物 25.0mg(0.13mmol)の混合物を、脱気した 95%エタノール 1.5mL 中で 24 時間還流した。

TLC により(R,R)-2,3-O-イソプロピリデン-2,3-ジヒドロキシ-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンの消失を確認した後、水を加え、ジエチルエーテルで 10 回抽出した。

ジエチルエーテル層を全て合わせ、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を留去し、粗生成物を得た。

これをシリカゲルクロマトグラフィー(移動層:ヘキ

gen gas, pressure is usually 0.5 - 100 atmosphere.

In addition, with time of this and vis-a-vis reaction it is possible to use inert gas, for example nitrogen gas, Ar gas etc as mixed gas which is mixed, in order incase of this for voltage division of hydrogen usually to become range of 0.5 - 100 atmosphere, it is used.

【0042】

Reaction is done by under for example hydrogen gas at mosphere mixing olefin compound and transition metal complex in solvent, reaction temperature of usually - is range 50 deg C~100deg C, preferably -20deg C~50deg C.

After reaction termination, ethane derivative of objective can be acquired with concentration, extraction and [shirik agerukaramukuromatogurafii] with refining or other conventional post-treatment.

【0043】

[Effects of the Invention]

According to method of this invention, from olefin compound ethane derivative can be acquired with satisfactory yield, selectivity.

【0044】

[Working Example (s)]

this invention furthermore is explained in detail below, with Working Example, but this invention is not something which is limited in these Working Example.

【0045】

Reference Example 1

diisopropyl (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis production of (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- dihydroxy -1, 4- bis (diphenylphosphino) butane

(R, R) - 2 and 3 -O-isopropylidene -2, 3- dihydroxy -1, 4- bis (diphenylphosphino) butane 0.31 g (0.62 mmol) with 24 hour reflux was done in 95% ethanol 1.5ml which mixture of ethyl p-toluenesulfonate monohydrate 25.0mg (0.13 mmol), outgassing is done.

10 times it extracted with diethyl ether with TLC (R, R) - 2 and 3-O-isopropylidene -2, 3- dihydroxy -1, 4- bis after verifying disappearance of (diphenylphosphino) butane, including water.

diethyl ether layer all was adjusted, after drying with anhydrous sodium sulfate, the solvent was removed, crude product was acquired.

This was refined with [shirikagerukuromatogurafii] (mobile

サン/酢酸エチル=1/1 Rf=0.62)で精製し、(2R,3R)-2,3-ジヒドロキシ-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン 0.20g(0.44mmol)を得た。

(収率 71%)

融点:95~97 deg C(分解)

¹H-NMR(CDCl₃) δ -ppm:2.30(bs,2H,OH), 2.32(d,4H,J=6.5Hz,CH₂), 3.60-3.80(m,2H,CH), 7.25-7.50(m,20H,Ph)

マスペクトル:m/e(相対強度)458(M⁺,11), 273(100)旋光度:[α]_D²⁵-33.1° (c 1.20,CHCl₃)

【0046】

参考例 2

(2R,3R)-2,3-ビス(t-ブチルジメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンの製造

参考例 1

で得た(2R,3R)-2,3-ジヒドロキシ-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン 29.5mg(0.064mmol)とトリエチルアミン 40 μl(0.29mmol)とのジクロロメタン 0.1mL 溶液に、トリフルオロメタンスルホン酸 t-ブチルジメチルシリル 68.1mg(0.26mmol)を室温で加えた後、同温で 2 時間攪拌した。

次いで、水を加えヘキサンで抽出し、得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去し粗生成物を得た。

これをシリカゲルクロマトグラフィー(移動層:ヘキサン/酢酸エチル=20/1 Rf=0.30)で精製した後、さらに高速液体クロマトグラフィー(カラム:Wakosil 5Sil 20mm X 250mm,溶離液:ヘキサン/酢酸エチル=20/1)により精製して、(2R,3R)-2,3-ビス(t-ブチルジメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン 30.5mg(0.044mmol)を得た(収率 69%)。

融点:95~97 deg C(分解)

¹H-NMR(CDCl₃) δ -ppm:-0.17(s,6H,SiCH₃), 0.00(s,6H,SiCH₃), 0.81(s,18H,Si-t-Bu), 2.14(dd,2H,J=3.2,13.5Hz,CH₂), 2.55(dd,2H,J=1.5,13.5Hz,CH₂), 3.78-3.83(m,2H,CH), 7.25-7.50(m,20H,Ph)

le layer :hexane /ethylacetate =1/1Rf =0.62), diisopropyl (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- dihydroxy -1, 4- bis (diphenylphosphino) butane 0.20g (0.44 mmol) was acquired.

(yield 71%)

melting point :95~97deg C (Disassembly)

¹H-nmr (CDCl₃) ;δ -ppm :2.30 (bs, 2H, OH), 2.32 (d, 4H, J=6.5Hz , CH₂), 3.60 - 3.80 (m, 2H, CH), 7.25 - 7.50 (m, 20H, Ph)

mass spectrum :m/e (relative intensity) 458 (M⁺), 273 (100) optical rotation : [α]_D²⁵-33.1° (c1.20, CHCl₃)

【0046】

Reference Example 2

diisopropyl (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- bis (t-butyl dimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis production of(diphenylphosphino) butane

Reference Example 1

So diisopropyl which is acquired (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- dihydroxy -1, 4 - bis (diphenylphosphino) butane 29.5mg (0.064 mmol) with triethylamine 40;μl (0.29 mmol) with to dichloromethane 0.1 ml solution , after adding silver trifluoromethane sulfonate 68.1mg (0.26 mmol) with room temperature , 2 hours it agitated with same temperature .

Next, it extracted with hexane including water, organic layer which is acquired after drying, it removed solvent with anhydrous sodium sulfate and acquired crude product .

After refining this with [shirikagerukuromatografii] (mobile layer :hexane /ethylacetate =20/1Rf =0.30), refining furthermore with the high speed liquid chromatography fee (column :Wakosil5Sil20mm X 250mm , eluting liquid :hexane /ethylacetate =20/1), diisopropyl (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- bis (t-butyl dimethyl siloxy) - 1 and 4-bis it acquired (diphenyl phosphino) butane 30.5mg (0.044 mmol) (yield 69%).

melting point :95~97deg C (Disassembly)

¹H-nmr (CDCl₃) ;δ -ppm :-0.17 (s, 6H, SiCH₃), 0.00 (s, 6H, SiCH₃), 0.81 (s, 18H, Si- t-Bu), 2.14 (dd, 2H, J=3.2, 13.5Hz , CH₂), 2.55 (dd, 2H, J=1.5, 13.5Hz , CH₂), 3.78 -3.83 (m, 2H, CH), 7.25 - 7.50 (m, 20H, Ph)

³¹P-NMR(CDCl₃): δ -20.46

mass spectrum :m/e(相対強度)686(M⁺,38), 609 (73), 185(100)

旋光度:[α]_D²⁴-13.4° (c 1.46,CHCl₃)

【0047】

実施例 1

アルゴン雰囲気下、4 フッ化ホウ素(1,5-シクロオクタジエン)₂ ロジウム 10.2mg と(2R,3R)-2,3-ビス(tert-ブチルジメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン 17.2mg とを脱気したメタノール 3ml に溶解した後、室温で 15 分間攪拌して、[(1,5-シクロオクタジエン){(2R,3R)-2,3-ビス(tert-ブチルジメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン}ロジウム(I)]₄ フッ化ホウ素(ロジウム錯体)の溶液を調製した。

また、窒素雰囲気下、2-フェニルイタコン酸 516 mg を脱気したメタノール 5ml に溶解させ、トリエチルアミン 350 μl を加えた。

この溶液に、先に調整したロジウム錯体の溶液を加え、反応溶液を水素で置換し、室温で 24 時間攪拌した ¹H-NMR で反応の完結を確認した後、溶媒を留去した。

残渣に 1N NaOH 5ml を加え、酢酸エチル 5ml で 2 回抽出した。

水層に 6N 塩酸を 5ml 加え、水溶液を酸性にした後、析出した白色固体を濾取し、減圧下乾燥することで、2-ベンジルこはく酸 364mg を得た[収率 70%、光学純度 9.7%ee、(S)体]。

【0048】

参考例 3

(2R,3R)-2,3-ビス(トリイソプロピルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンの製造

参考例 1

で得た(2R,3R)-2,3-ジヒドロキシ-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン 1.02g(2.20mmol)とトリエチルアミン 1.4mL(10mmol)とのジクロロメタン 3.4mL 溶液にトリフルオロメタンスルホン酸トリイソプロピルシリル 2.04g(6.6mmol)を室温で加えた

³¹P-nmr (CDCl₃): δ - 20. 46
mass spectrum :m/e (relative intensity) 686 (M⁺,38), 609 (73), 185 (100)

optical rotation : [α]_D²⁴-13.4*
(c1.46, CHCl₃)

[0047]

Working Example 1

Under argon atmosphere , 4 boron fluoride (1 and 5 -cyclooctadiene) ₂ rhodium 10.2mg and diisopropyl (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- bis (t- butyl dimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis outgassing is done after melting in methanol 3ml which, 15 min agitating (diphenylphosphino) butane 17.2mg with room temperature , [(1 and 5 -cyclooctadiene) {diisopropyl (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- bis (t- butyl dimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis (diphenylphosphino) butane } rhodium (I)] itmanufactured solution of 4 boron fluoride (rhodium complex) .

In addition, under nitrogen atmosphere , melting 2 -phenyl itaconic acid 516mg in methanol 5ml which the outgassing is done, it added triethylamine 350;μ l .

reaction solution was substituted with hydrogen including solution of the rhodium complex which in this solution , first was adjusted, after verifying the completion of reaction with ¹H-nmr which 24 hours was agitated with room temperature , solvent was removed.

In residue twice it extracted with ethylacetate 5ml including 1 NNaOH5ml .

6 Nhydrochloric acid 5 ml were added to water layer , after designating aqueous solution as acidity , white solid which was precipitated was filtered, by the fact that under vacuum it dries, 2 -benzyl succinic acid 364mg were acquired {yield 70%, optical purity 9.7%ee, S-isomer }.

[0048]

Reference Example 3

diisopropyl (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- bis (tri isopropyl siloxy) - 1 and 4 -bis production of(diphenylphosphino) butane

Reference Example 1

So diisopropyl which is acquired (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- dihydroxy -1, 4 - bis (diphenylphosphino) butane 1.02g (2.20 mmol) with triethylamine 1.4ml (10 mmol) with after adding silver trifluoromethane sulfonate jp11 Hong acid tri isopropyl silyl 2.04g (6.6 mmol) to dichloromethane 3.4ml soluti

後、同温度下で2時間撹拌した。

その後、水を加え、ヘキサンで抽出して得た有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を除去し粗生成物を得た。

これをシリカゲルクロマトグラフィー(移動層:ヘキサン/酢酸エチル=20/1)で精製した後、さらに高速液体クロマトグラフィー(カラム:Wakosil5Sil 20mm×250mm, 溶離液:ヘキサン/酢酸エチル=20/1)にて精製し、(2R,3R)-2,3-ビス(トリイソプロピルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン 1.53g(1.98mmol)を得た(収率 90%)。

融点:73~75 deg C(分解)

¹H-NMR(CDCl₃) δ -ppm:0.96(bs,42H,i-Pr), 2.27(ddd,2H,J=3.0,5.7,13.5Hz,CH₂), 2.71(dd,2H,J=7.0,13.5Hz,CH₂), 4.17-4.30(m,2H,CH), 7.25-7.48(m,20H,Ph)

³¹P-NMR(CDCl₃): δ -22.06

マスペクトル:m/e(相対強度)770(M⁺,25), 693(64), 185(100)

旋光度:[α]_D²⁶+63.8° (c 1.57,CHCl₃)

【0049】

実施例 2

(2R,3R)-2,3-ビス(tert-ブチルジメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン 17.2mg に代えて、参考例 2 で得た(2R,3R)-2,3-ビス(トリイソプロピルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン 15.0mg を用いた以外は、実施例 1 と同様に操作することによって、[(1,5-シクロオクタジエン){(2R,3R)-2,3-ビス(トリイソプロピルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン}ロジウム(I)]4 フッ化ホウ素の溶液を得、次いで 2-ベンジルコハク酸 423mg を得た[収率 81%、光学純度 7.6%ee、(S)体]。

【0050】

参考例 4

(2R,3R)-2,3-ビス(トリフェニルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンの製造

on with room temperature , 2 hours it agitated under same temperature .

After that, extracting with hexane including water, organic layer which it acquires after drying, it removed solvent with anhydrous sodium sulfate and acquired crude product .

After refining this with [shirikagerukumatogurafii] (mobile layer :hexane /ethylacetate =20/1), furthermore it refined with the high speed liquid chromatography fee (column :Wakosil5Sil20mm X 250mm , eluting liquid :hexane /ethylacetate =20/1), diisopropyl (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- bis (tri isopropyl siloxy) - 1 and 4-bis acquired (diphenylphosphino) butane 1.53g (1.98 mmol) (yield 90%) .

melting point :73~75deg C (Disassembly)

¹H-nmr (CDCl₃) ;δ -ppm :0.96 (bs, 42H, i- Pr), 2.27 (ddd, 2H, J=3.0, 5.7, 13.5Hz , CH₂), 2.71 (dd, 2H, J=7.0, 13.5Hz , CH₂), 4.17 - 4.30 (m, 2H, CH), 7.25 - 7.48(m, 20H, Ph)

³¹P-nmr (CDCl₃) ;δ - 22. 06
mass spectrum :m/e (relative intensity) 770 (M⁺), 693 (64), 185 (100)

optical rotation : [α]_D²⁶+63.8* (c1.57, CHCl₃)

[0049]

Working Example 2

diisopropyl (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- bis (t- butyl dimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis replacing to (diphenylphosphino) butane 17.2mg , diisopropyl which it acquires with Reference Example 2 (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- bis (tri isopropyl siloxy) - 1 and 4 -bis other than using(diphenylphosphino) butane 15.0mg , by fact that it operates in same way as the Working Example 1, [(1 and 5 -cyclooctadiene) {diisopropyl (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- bis (tri isopropyl siloxy) - 1 and 4 -bis (diphenylphosphino) butane } rhodium (I)] you obtained solution of 4 boron fluoride , 2 -benzyl succinic acid 423mg acquired next {yield 81%, optical purity 7.6%ee, S-isomer } .

[0050]

Reference Example 4

diisopropyl (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- bis (triphenyl siloxy) - 1 and 4 -bis production of(diphenylphosphino) butane

参考例 1

で得た(2R,3R)-2,3-ジヒドロキシ-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン 919mg(2.00mmol)とトリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルシリル 2.47g (6.03mmol)とのジクロロメタン溶液(2ml)にトリエチルアミン 1.4mL(10mmol)を室温に加えた後、同温で4時間攪拌した。

その後、水を加え、ジエチルエーテルで抽出し得られた有機層を溶媒留去した後、ヘキサン/酢酸エチル=2/1の混合溶媒を加え、析出した白色沈殿を濾過し、粗生成物を得た。

これを少量の1,2-ジクロロエタンに溶解し、分取用GPC(溶離液1,2-ジクロロエタン)により分取した後、ヘキサン/酢酸エチル=2/1の混合溶媒を用いて再結晶により精製して、(2R,3R)-2,3-ビス(トリフェニルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン 0.30g(0.31mmol)を得た(収率16%)。

融点:118~119 deg C(分解)

¹H-NMR(CDCl₃) δ -ppm: 2.30(ddd, 2H, J=3.0, 5.9, 13.5Hz, CH₂), 2.59(dd, 2H, J=8.8, 13.5Hz, CH₂), 4.24-4.32(m, 2H, CH), 6.80-7.53(m, 50H, Ph)

³¹P-NMR(CDCl₃): δ -23.51

旋光度: [α]_D²⁴+10.1° (c 1.04, CHCl₃)

【0051】

実施例 3

(2R,3R)-2,3-ビス(tert-ブチルジメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン 17.2mg に代えて、参考例4で得た(2R,3R)-2,3-ビス(トリフェニルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンを用いる以外は実施例1と同様に操作して、[(1,5-シクロオクタジエン){(2R,3R)-2,3-ビス(トリフェニルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン}ロジウム(I)]₄フッ化ホウ素の溶液を得、次いで光学活性2-ベンジルコハク酸を得る。

【0052】

Reference Example 1

So diisopropyl which is acquired (2 R,3R) - 2 and 3 - O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- dihydroxy -1, 4 - bis (diphenylphosphino) butane 919mg (2.00 mmol) with silver trifluoromethane sulfonate jpl1 Hong acid triphenyl silyl 2.47g (6.03 mmol) with after adding triethyl amine 1.4ml (10 mmol) to dichloromethane solution (2 ml) with room temperature , 4 hours it agitated with same temperature .

After that, it extracted with diethyl ether including water, itfiltered white precipitate which was precipitated solvent removal after doing the organic layer which is acquired, including mixed solvent of hexane /ethylacetate =2/1, acquired crude product .

This trace it melted in 1 and 2 -dichloroethane , after doing with GPC (eluting liquid 1, 2- dichloroethane) for fraction collection fraction collection , making use of mixed solvent of hexane /ethylacetate =2/1 refining with recrystallization , diisopropyl (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- bis (triphenyl siloxy) - 1 and 4 -bis it acquired (diphenylphosphino) butane 0.30g (0.31 mmol) (yield 16%) .

melting point :118~119deg C (Disassembly)

¹H-nmr (CDCl₃) ;δ -ppm :2.30 (ddd, 2H, J=3.0, 5.9, 13.5Hz , CH₂), 2.59 (dd, 2H, J=8.8, 13.5Hz , CH₂), 4.24 - 4.32 (m, 2H, CH), 6.80 - 7.53 (m, 50H, Ph)

³¹P-nmr (CDCl₃) ;δ - 23. 51
optical rotation : [α]_D²⁴+10.1* (c1.04, CHCl₃)

【0051】

Working Example 3

diisopropyl (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- bis (t- butyl dimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis replacing to (diphenylphosphino) butane 17.2mg , diisopropyl which it acquires with Reference Example 4 (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- bis (triphenyl siloxy) - 1 and 4 -bis other than using(diphenylphosphino) butane , operating in same way as Working Example 1, [(1 and 5 -cyclooctadiene) {diisopropyl (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- bis (triphenyl siloxy) - 1 and 4 -bis (diphenylphosphino) butane } rhodium (I)] you obtain solution of 4 boron fluoride , obtain optically active 2-benzylsuccinic acid succinic acid next.

【0052】

参考例 5

窒素雰囲気下、室温で 6 フッ化アンチモン(1,5-シクロオクタジエン)₂ ロジウム 3.9mg(7 μmol)と (2R,3R)-2,3-ビス(トリフェニルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン 6.8mg(7 μmol)をジクロロメタン 0.1mL 中で調整し、10 分間超音波照射した。

その後、イソプロパノール 0.1mL をゆっくりと加えた。

これを-5 deg C で 2 日間放置して、[(1,5-シクロオクタジエン){(2R,3R)-2,3-ビス(トリフェニルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン}ロジウム(I)]₆ フッ化アンチモン塩の単結晶を得た。

結晶データ: monoclinic space group P2₁/c (#4); a = 11.704(3) Å, b = 19.185(4) Å, c = 15.019(3) Å, β = 93.88(2)°, V = 3364(1) Å³, Z = 2, D_c = 1.404 gcm⁻³, μ (MoKα) = 7.89 cm⁻¹, temperature 25 deg C, R = 0.034, R_w = 0.047, S = 1.16; number of unique reflections = 6112

【0053】

実施例 4

4 フッ化ホウ素(1,5-シクロオクタジエン)₂ ロジウムに代えて 6 フッ化アンチモン(1,5-シクロオクタジエン)₂ ロジウムを用い、(2R,3R)-2,3-ビス(tert-ブチルジメチルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン 17.2mg に代えて(2R,3R)-2,3-ビス(トリフェニルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンを用いる以外は、実施例 1 と同様に操作して、[(1,5-シクロオクタジエン){(2R,3R)-2,3-ビス(トリフェニルシロキシ)-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン}ロジウム(I)]₆ フッ化アンチモンの溶液を得、次いで光学活性 2-ベンジルコハク酸を得る。

Reference Example 5

Under nitrogen atmosphere, with room temperature 6 antimony fluoride (1 and 5 -cyclooctadiene) ₂ rhodium 3.9mg (7; μmol) with diisopropyl (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- bis (triphenyl siloxy) - 1 and 4 -bis you adjusted (diphenyl phosphino) butane 6.8mg (7; μmol) in dichloromethane 0.1 ml, 10 min ultrasound irradiation did.

After that, isopropanol 0.1 ml was added slowly.

- 2 day leaving this with 5 deg C, [(1 and 5 -cyclooctadiene) {diisopropyl (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- bis (triphenyl siloxy) - 1 and 4 -bis (diphenylphosphino) butane } rhodium (I)] it acquired single crystal of 6 antimony fluoride salt.

crystal data : monoclinic space group P2₁/c (#4); a = 11.704 (3) Å, b = 19.185 (4) Å and c = 15.019 (3) Å, β = 93.88 (2)°, V = 3364 (1) Å³, Z = 2, D_c = 1.404 gcm⁻³, μ (MoKα) = 7.89 cm⁻¹, temperature 25 deg C, R = 0.034, R_w = 0.047, S = 1.16; number of unique reflections = 6112

【0053】

Working Example 4

Replacing to 4 boron fluoride (1 and 5 -cyclooctadiene) ₂ rhodium, diisopropyl (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- bis (t-butyl dimethyl siloxy) - 1 and 4 -bis replacing to (diphenylphosphino) butane 17.2mg making use of 6 antimony fluoride (1 and 5 -cyclooctadiene) ₂ rhodium, diisopropyl (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- bis (triphenyl siloxy) - 1 and 4 -bis other than using (diphenylphosphino) butane, operating in same way as Working Example 1, [(1 and 5 -cyclooctadiene) {diisopropyl (2 R,3R) - 2 and 3 -O-bis (t-butyl dimethyl silyl) tartrate 3- bis (triphenyl siloxy) - 1 and 4 -bis (diphenylphosphino) butane } rhodium (I)] you obtain solution of 6 antimony fluoride, obtain optically active 2-benzylsuccinic acid succinic acid next.